



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAÎTE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : G01N 27/12		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/14520 (43) Date de publication internationale: 16 mars 2000 (16.03.00)		
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02121		(81) Etats désignés: brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).			
(22) Date de dépôt international: 7 septembre 1999 (07.09.99)		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>			
(30) Données relatives à la priorité: 98/11196 8 septembre 1998 (08.09.98) FR					
(71) Déposant: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).					
(71)(72) Déposants et inventeurs: PEREZ, Henry [FR/FR]; 50, allée Ronsard, F-91080 Courcouronne (FR). ARMAND, Franck [FR/FR]; 230, rue Vaugirard, F-75015 Paris (FR). PRADEAU, Jean-Paul [FR/FR]; Résidence La Voie du Sud, Bâtiment B3, F-91160 Longjumeau (FR).					
(74) Mandataire: DES TERMES, Monique; Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).					
(54) Title: FILM FOR DETECTING A CHEMICAL SPECIES, CHEMICAL SENSOR AND METHOD FOR MAKING SAME					
(54) Titre: FILM DE DETECTION D'UNE ESPECE CHIMIQUE, CAPTEUR CHIMIQUE ET PROCEDE DE FABRICATION DE CEUX-CI					
(57) Abstract					
<p>The invention concerns a film for detecting a chemical species, a chemical sensor comprising said film, a method for making a chemical sensor comprising such a film, and a method for improving the stability in time and the reproducibility of an electric signal measured from the film detecting a chemical species as per the invention. The film of the invention for detecting a chemical species has properties for interacting with the chemical species to be detected and electrical properties, and is characterised in that it comprises mineral nanoparticles and organic molecules interacting with the chemical species to be detected.</p>					

(57) Abrégé

La présente invention se rapporte à un film de détection d'une espèce chimique, à un capteur chimique comprenant un film selon l'invention, à un procédé de fabrication d'un capteur chimique comprenant un tel film, et à un procédé pour améliorer la stabilité dans le temps et la reproductibilité d'un signal électrique mesuré à partir du film de détection d'une espèce chimique selon l'invention. Le fil de détection d'une espèce chimique selon l'invention possède des propriétés d'interaction avec l'espèce chimique à détecter et des propriétés électriques, et il est caractérisé en ce qu'il comprend des nanoparticules minérales et des molécules organiques d'interaction avec l'espèce chimique à détecter.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	RS	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NB	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizstan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		

**FILM DE DETECTION D'UNE ESPECE CHIMIQUE,
CAPTEUR CHIMIQUE ET PROCEDE DE FABRICATION
DE CEUX-CI**

5

DESCRIPTION

Domaine technique de l'invention

La présente invention se rapporte à un film de détection d'une espèce chimique, à un capteur chimique comprenant un film selon l'invention, à un procédé de fabrication d'un capteur chimique comprenant un tel film, et à un procédé pour améliorer la stabilité dans le temps et la reproductibilité d'un signal électrique mesuré à partir du film de détection d'une espèce chimique selon l'invention.

Elle s'applique à tous les domaines dans lesquels la détection d'une espèce chimique est basée sur la variation d'une propriété électrique d'un matériau sensible sous l'effet de l'espèce chimique à détecter.

Parmi les dispositifs exploitant les propriétés électriques d'un matériau sensible tel qu'un film de détection d'une espèce chimique, on peut citer par exemple les capteurs chimiques conductimétriques, les composants électroniques de type transistor à effet de champ, et les électrodes de détection en milieu liquide.

Dans ces dispositifs, le film, c'est-à-dire le matériau actif, est sous la forme d'un film mince réalisé par exemple par la technique de Langmuir-Blodgett, par greffage covalent, par dépôt séquentiel de couches auto-assemblées, par chimisorption ou par toute technique classique de dépôt de films notamment de films minces.

Pour former un capteur chimique, ce film peut être par exemple disposé sur un substrat isolant muni d'électrodes métalliques minces, qui permettent de réaliser la mesure de conductivité du film.,.

5

Etat de la technique

Le domaine des capteurs chimiques conductimétriques s'est développé selon deux directions indépendantes suivant que l'élément sensible est 10 constitué d'un matériau minéral ou métallique, typiquement d'un oxyde métallique, ou d'un matériau organique.

Le matériau minéral le plus utilisé, par exemple dans le cadre des capteurs de gaz, est l'oxyde d'étain 15 SnO_2 . Ce type de matériau a fait l'objet de nombreuses études depuis plus de trente années. Il présente les avantages de posséder une bonne stabilité chimique et thermique. En revanche, il possède une mauvaise sélectivité intrinsèque liée au fait que les processus 20 de détection se passent aux joints de grains. La sélectivité est modulée par la nature des espèces chimiques présentes à la surface des grains et dont la concentration relative varie en fonction de la température. Par ce biais, une certaine sélectivité est 25 donc observée en fonction de la température de fonctionnement du capteur. Des effets sur la sélectivité des dispositifs ont également été observés lorsque certains additifs tels que Pd, Pt, Ag sont incorporés au matériau ou lorsque des traitements 30 chimiques, par exemple au SO_2 , sont réalisés au cours de la réalisation du matériau. Les processus liés à la détection dans ce type de matériau sont dus à la modification de la barrière de potentiel existant entre

grains voisins. Les mécanismes précis restent assez mal connus. Des effets catalytiques ou des phénomènes d'oxydo-réduction sont souvent invoqués.

En ce qui concerne les matériaux organiques, on trouve encore très peu de réalisations concrètes et parmi celles-ci les matériaux polymères sont exclusivement concernés. L'utilisation de la matière organique dans des dispositifs de mesure conductimétrique paraît sévèrement limitée par des phénomènes d'instabilité dans le temps et aussi par la grande dispersion des caractéristiques électriques enregistrées sur une même série d'échantillons. Il s'agit tout d'abord de la persistance d'une dérive électrique certainement due à la nature des matériaux eux-mêmes. Par ailleurs, le système global présente des valeurs de résistance très élevées en raison de l'utilisation de matériaux purement organiques. Enfin, le fait même que le matériau soit à la fois responsable de la détection de l'espèce chimique et de la transduction du signal électrique correspondant limite considérablement la nature des molécules utilisables. En effet, seules les molécules conduisant à des matériaux conducteurs peuvent être employées et leur sensibilité se limite essentiellement aux polluants présentant des propriétés d'oxydo-réduction marquées.

Ainsi, et c'est là un des points négatifs que les matériaux organiques partagent avec les matériaux minéraux, il est difficile de réaliser des systèmes à la fois conducteurs et sélectifs du point de vue de détection.

Exposé de l'invention

La présente invention a précisément pour but de résoudre les problèmes de l'art antérieur et de fournir un film de détection d'une espèce chimique présentant notamment une grande stabilité dans le temps des mesures conductimétriques, une sélectivité de détection, une faible dispersion des caractéristiques électriques enregistrées sur une même série d'échantillons, ainsi qu'une faible dérive électrique, une résistance contrôlée et une grande sensibilité.

Le film selon l'invention a des propriétés d'interaction avec l'espèce chimique à détecter et des propriétés électriques, et il est caractérisé en ce qu'il comprend des nanoparticules minérales, appelées aussi ci-après nanoparticules, et des molécules organiques.

Selon l'invention, les nanoparticules peuvent avoir pour rôle d'assurer essentiellement les propriétés électriques du film, et des molécules organiques peuvent avoir pour rôle d'assurer essentiellement les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter.

Les molécules organiques qui ont pour rôle d'assurer essentiellement les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique sont aussi appelées ci-après molécules organiques d'interaction.

Selon l'invention, des molécules organiques peuvent être greffées sur lesdites nanoparticules de sorte qu'elles forment une couronne organique autour desdites nanoparticules.

Selon l'invention, des molécules organiques d'interaction peuvent être greffées sur lesdites nanoparticules.

Selon l'invention, des molécules organiques qui ont pour rôle d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter peuvent être mélangée avec les nanoparticules autour desquelles une 5 couronne organique est formée.

Selon l'invention, des molécules organiques ayant pour rôle d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter peuvent être greffées sur des molécules organiques qui forment une 10 couronne organique autour desdites nanoparticules.

Selon l'invention, les molécules organiques greffées sur lesdites nanoparticules peuvent donc être des molécules organiques qui ont pour rôle essentiel de former une couronne organique autour des 15 nanoparticules, des molécules organiques qui ont à la fois pour rôle de former une couronne organique autour des nanoparticules et d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter, des molécules organiques qui ont à la fois 20 pour rôle de former une couronne organique autour des nanoparticules et de se lier avec les molécules organiques d'interaction avec l'espèce chimique à détecter, ces deux dernières étant appelées aussi ci-après molécules organiques bifonctionnelles, ou un 25 mélange de celles-ci.

Selon l'invention, les nanoparticules sont par exemple des nanoparticules comprenant au moins un membre choisi dans un ensemble comprenant du platine, de l'or, de l'argent, du CdS, TiO₂.

Selon l'invention, les nanoparticules peuvent par exemple avoir une taille allant d'environ 1 à environ 30 100 nm de diamètre, ou encore d'environ 1 à environ 50 nm de diamètre, ou encore d'environ 1 à environ

10 nm de diamètre, cette taille pouvant être homogène ou hétérogène, de préférence homogène.

Selon l'invention, les molécules organiques qui ont pour rôle d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter peuvent comprendre, ou être constituées, d'une molécule choisie dans un ensemble comprenant une phtalocyanine, une térapyrnidinophthalocyanine, un thiophène, un oligothiophène, une porphirine, une érythrosine, un éther couronne, un aza-éther couronne, un cryptophane, une cyclodextrine, un alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, un benzène, un dérivé de ces molécules, substituée(s) ou non substituée(s) par une ou plusieurs fonction(s) chimique(s) d'interaction avec l'espèce chimique à détecter.

Selon l'invention, les molécules organiques greffées sur lesdites nanoparticules peuvent être des molécules organiques qui ont pour rôle essentiel de former une couronne organique autour des nanoparticules, c'est-à-dire qui n'ont pas pour rôle d'interagir avec l'espèce chimique à détecter. La fonction de ces molécules est décrite ci-dessous. Ces molécules organiques peuvent comprendre ou être constituées d'une molécule choisie dans un ensemble incluant par exemple un alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, un aryl, substitués ou non substitués par une ou plusieurs fonction(s) chimique(s) de fixation sur lesdites nanoparticules. Ces fonctions chimiques de fixation sur lesdites nanoparticules sont décrites ci-dessous.

Selon l'invention, les molécules organiques greffées sur lesdites nanoparticules peuvent aussi être

des molécules bifonctionnelles qui possèdent d'une part, au moins une fonction chimique de fixation sur lesdites nanoparticules, et, d'autre part, au moins une fonction chimique choisie parmi une fonction chimique de liaison avec les molécules organiques qui ont pour rôle d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter, une fonction chimique d'interaction avec l'espèce chimique à détecter, ou un mélange de celles-ci.

Il sera donc aisément compris par l'homme du métier que les molécules bifonctionnelles peuvent être des molécules organiques d'interaction greffées sur des nanoparticules et/ou des molécules organiques greffées sur les nanoparticules et sur lesquelles des molécules organiques d'interaction peuvent être greffées ou "sur-greffé".

Selon l'invention, la, au moins une, fonction chimique de fixation sur lesdites nanoparticules est de préférence une fonction chimique permettant de former par exemple une liaison covalente ou une liaison forte avec la nanoparticule minérale. Elle peut être choisie par exemple dans un ensemble comprenant un thiolate, un isonitrile, une amine, un trioctylphosphate et une pyridine.

Selon l'invention, la, au moins une, fonction chimique de liaison avec les molécules organiques d'interaction peut être choisie dans un ensemble comprenant une pyridine, une fonction amine, une fonction carboxylate, une fonction acide, une fonction alcool, une fonction aldéhyde, une fonction isocyanate, une fonction isothiocyanate, une fonction -COCl.

Selon l'invention, la, au moins une, fonction chimique d'interaction avec l'espèce chimique à

détecter peut être choisie par exemple dans un ensemble comprenant une pyridine, une fonction amine, une fonction carboxylate, une fonction acide, une fonction alcool, une fonction aldéhyde, une fonction isocyanate, 5 une fonction isothiocyanate, une fonction ester, une fonction -COCl.

Selon l'invention, les molécules organiques bifonctionnelles peuvent comprendre, une molécule choisie dans un ensemble comprenant un thiophénol, un 10 alkylthiol linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, et un arylthiol.

Par exemple, le film selon l'invention peut être un film dans lequel les molécules organiques greffées sur lesdites nanoparticules peuvent être choisies dans 15 un ensemble comprenant la 4-mercaptop-aniline, la 4-mercaptop-pyridine, le N-aminoalcanoïde thiol et la mercapto-hydroxyalcanoïde, ou un mélange de celles-ci.

Par exemple, le film selon l'invention peut être un film dans lequel les nanoparticules sont des 20 nanoparticules de platine et les molécules organiques greffées sur lesdites nanoparticules de manière à former une couronne organique peuvent être celles précédemment citées.

Par exemple, dans le film selon l'invention, les 25 nanoparticules peuvent être des nanoparticules de platine sur lesquelles sont greffées des molécules organiques de 4-mercaptop-aniline.

Dans ce film, les molécules organiques ayant pour rôle d'assurer les propriétés d'interaction du film 30 avec l'espèce chimique à détecter peuvent être par exemple des molécules de thiophène ou d'érythrosine, ces molécules pouvant être greffées sur les molécules de 4-mercaptop-aniline, ou par exemple des molécules de

tétrapyridinophthalocyanine, ces molécules pouvant être mélangées avec les nanoparticules sur lesquelles la 4-mercaptop-aniline est greffée.

La térapyridinophthalocyanine peut être par exemple la tétra(hexyloxycarbonyl)phtalocyanine de cuivre, le bromure de téraoctadécyl térapyridinium[3,4-b:3',4'-g:3",4"-l:3''',4'''-q] porphyrazine de cuivre ; la téraoctyltéraamidophthalocyanine de cobalt.

Comme il est décrit précédemment, dans le film selon l'invention, les nanoparticules minérales définissent essentiellement les caractéristiques électriques du film. Elles ont notamment pour rôle de générer les porteurs de charges qui vont parcourir le film de détection, par exemple entre deux électrodes d'un capteur chimique, et assurent en quelque sorte le rôle d'électrodes de relais à travers les molécules organiques du film. De ce fait, par exemple lorsque le film selon l'invention est utilisé dans un capteur chimique comprenant un substrat et des électrodes, du fait de la présence des nanoparticules, la résistance de contact entre le film et les électrodes permettant d'assurer la récupération du signal électrique est considérablement diminuée par rapport à un film purement organique de l'art antérieur. Par ailleurs, le film selon l'invention est caractérisé par une meilleure stabilité électrique dans le temps que celle d'un film purement organique de l'art antérieur. En effet, la conduction dans le film étant assurée pour l'essentiel par les nanoparticules, les molécules organiques sont moins sollicitées pour la conduction électrique que dans un film purement organique.

Dans le film selon l'invention, ce sont des molécules organiques qui ont essentiellement pour rôle d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter : c'est l'interaction des 5 molécules organiques d'interaction avec l'espèce chimique à détecter qui modifie la conduction électrique du film qui est assurée essentiellement par les nanoparticules, ce qui entraîne une modification de la résistance, ou conduction, du film.

10 En effet, dans le film selon l'invention, la partie minérale joue le rôle de transducteur puisque c'est elle qui fournit les porteurs de charge assurant la conductivité. Au sein du film, ces porteurs passent d'une nanoparticule à une autre en traversant la partie 15 organique. C'est à ce niveau que se fait l'interface entre la détection et la transduction. Les porteurs franchiraient la barrière organique constituée par les molécules organiques par effet tunnel ou selon un processus de conduction par saut. Dans les deux cas, 20 une barrière d'énergie doit être franchie. En l'absence d'espèce chimique à détecter, la valeur de cette barrière d'énergie et de ses caractéristiques physiques posséderait une valeur déterminant la conductivité du film. Lorsqu'une espèce chimique capable d'interagir 25 avec les molécules organiques d'interaction est présente dans le milieu environnant le film, les caractéristiques de cette barrière d'énergie que les porteurs ont à franchir se trouveraient modifiées et de ce fait, la conductivité du matériau se trouverai elle 30 aussi modifiée.

Une mise en évidence de la modification de la conductivité du film permet de mettre en évidence une interaction de l'espèce chimique à détecter avec les

molécules organiques d'interaction du film, et donc de détecter ladite espèce chimique.

La présente invention fournit donc un film comprenant des nanoparticules minérales et des molécules organiques dans lequel les propriétés électriques du film et les propriétés d'interaction avec l'espèce chimique à détecter sont essentiellement séparées.

Selon l'invention, les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter peuvent être le résultat d'une ou de plusieurs interactions des molécules organiques d'interaction en entier, ou seulement d'une partie de celles-ci, avec l'espèce chimique à détecter.

Par ailleurs, selon l'invention, l'interaction, ou les interactions, des molécules organiques d'interaction avec l'espèce chimique à détecter peut être, ou peuvent être, le résultat d'un ou de plusieurs type(s) d'interaction(s), de préférence réversibles, telle(s) que par exemple une liaison hydrogène, une liaison ionique, une interaction de Van der Waals, une interaction électrostatique ou dipolaire, ou plusieurs de ces interactions.

Un des avantages à utiliser des molécules organiques ayant une liaison ou interaction réversible avec l'espèce chimique à détecter est que le film peut se, ou être, régénéré(er) facilement pour servir à une nouvelle détection de l'espèce chimique. Si la liaison est peu réversible ou irréversible, un traitement chimique ou physique peut être nécessaire pour régénérer le film.

Selon l'invention, cette interaction peut être plus ou moins spécifique de l'espèce chimique à

déetecter, et il est de ce fait aisé de comprendre que la sélectivité de détection du film selon l'invention est pour une grande partie fonction de la spécificité d'interaction des molécules organiques d'interaction 5 qu'il comprend avec l'espèce chimique à détecter.

Par exemple, un film selon l'invention comprenant des molécules organiques d'interaction très spécifiques d'une espèce chimique déterminée est très spécifique de ladite espèce chimique déterminée, et un film selon 10 l'invention comprenant des molécules organiques d'interaction spécifique d'une famille d'espèces chimiques est spécifique de ladite famille, etc....

De ce fait, selon la nature notamment des molécules organiques d'interaction, qui peut être 15 modifiée de façon très diversifiée, il est possible d'orienter fortement la sélectivité de détection d'un capteur ou d'une électrode comportant le film selon l'invention. Ainsi, alors que les matériaux purement organiques de l'art antérieur se montrent 20 essentiellement sensibles à des espèces chimiques possédant des propriétés d'oxydo-réduction marquées, l'espèce chimique détectée modifiant dans ce cas directement la conductivité propre du matériau organique, le film de la présente invention, qui 25 présente une structure hybride, peut être sensible à des espèces chimiques ne possédant pas de propriétés d'oxydo-réduction particulières.

L'invention se place donc de manière originale par rapport à l'art antérieur, notamment parce qu'elle 30 fournit un film hybride qui permet de détecter de manière très spécifique des espèces chimiques extrêmement variées par un choix judicieux des

molécules organiques d'interaction avec l'espèce chimique à détecter.

Un film selon l'invention constitué d'un simple mélange des nanoparticules avec les molécules organiques, et notamment les molécules organiques d'interaction, peut conduire à une répartition imparfairement contrôlée de ces deux espèces et donc à une mauvaise conduction électrique dans le film. Les dimensions des domaines organiques et minéraux peuvent donc être rédhibitoires pour une bonne détection de l'espèce chimique par le film. Afin que les porteurs de charges générés par les nanoparticules et assurant la conduction, soient "vus" par les molécules organiques, et en particulier par les molécules organiques d'interaction, et que la conduction électrique dans le film soit suffisante et stable, il peut être important que le mélange nanoparticules/molécules organiques soit le plus homogène possible, même à de très faibles dimensions.

Aussi, afin d'éviter par exemple une percolation des nanoparticules minérales, ou "phase minérale" il est judicieux de choisir un rapport nanoparticules/molécules organiques permettant d'éviter cette percolation. Ce phénomène de percolation peut en effet empêcher les molécules organiques d'interaction de jouer entièrement leur rôle dans le film.

De plus, en contrôlant la structure du film, c'est-à-dire l'alternance des parties organiques et des parties minérales, la détection de l'espèce chimique par le film peut être optimisée.

Aussi, dans le film selon l'invention, de préférence, les nanoparticules alternent avec les

molécules organiques de manière à former un mélange homogène à l'échelle du nanomètre.

Ainsi, selon un premier mode de réalisation de la présente invention, des molécules organiques peuvent 5 être greffées sur lesdites nanoparticules de sorte qu'elles forment une couronne organique autour desdites nanoparticules et les molécules organiques d'interaction peuvent être mélangées avec les nanoparticules sur lesquelles une couronne organique 10 est formée.

Selon un deuxième mode de réalisation de la présente invention les molécules organiques ayant pour fonction d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter peuvent être greffées 15 sur des molécules organiques qui forment une couronne organique autour desdites nanoparticules.

Selon un troisième mode de réalisation de la présente invention, les molécules organiques ayant pour fonction d'assurer les propriétés d'interaction du film 20 avec l'espèce chimique à détecter sont directement greffées sur lesdites nanoparticules.

Ces modes de réalisation de la présente invention permettent, de limiter l'agrégation des nanoparticules d'assurer et d'assurer et même de contrôler 25 l'alternance homogène des domaines organiques et minéraux à une échelle pouvant même être de l'ordre du nanomètre.

Il se dégage donc plusieurs stratégies d'utilisation de la présente invention.

30 Dans une première stratégie d'utilisation, qui correspond au premier mode de réalisation de la présente invention, les nanoparticules sont entourées de molécules organiques ayant essentiellement pour rôle

de former une couronne organique autour de celles-ci. Ces molécules organiques sont greffées sur les nanoparticules de préférence par liaison covalente. Le greffage peut être réalisé par une quelconque réaction 5 chimique connue de l'homme du métier pour greffer une molécule organique sur un métal ou un minéral, par exemple en utilisant des particules présynthétisées couvertes d'une molécule labile qui sera ensuite remplacée par la molécule organique à greffer, ou en 10 synthétisant les particules minérales par réduction d'un sel correspondant en présence de la molécule organique à greffer, la molécule organique à greffer présentant une fonction chimique de fixation telle que celles précitées.

15 Dans cette stratégie, les molécules organiques d'interaction avec l'espèce chimique à détecter sont de préférence mélangées avec les nanoparticules entourées de cette couronne organique, de manière à obtenir une homogénéité à la plus petite échelle possible, de 20 préférence de l'ordre du nanomètre.

Cette première stratégie selon l'invention permet d'éviter l'agrégation des nanoparticules, mais elle ne permet pas toujours d'assurer une alternance homogène des nanoparticules entourées de leur couronne organique 25 et des molécules organiques d'interaction dans le film. La figure 1 en annexe illustre schématiquement une simple juxtaposition de nanoparticules, référencées α , assurant la transduction et de molécules organiques, référencées β , dans un film selon l'invention.

30 Selon une deuxième stratégie, correspondant au deuxième mode de réalisation précité de la présente invention, les molécules organiques d'interaction sont

greffées sur des molécules organiques qui forment une couronne organique autour des nanoparticules.

Dans ce cas, les molécules organiques formant une couronne organique autour des nanoparticules sont des 5 molécules organiques bifonctionnelles telles que celles précitées : elles possèdent donc d'une part, une (ou plusieurs) fonction(s) chimique(s) de fixation par liaison covalente avec les nanoparticules, et, d'autre part, une (ou plusieurs) fonction(s) chimique(s) de 10 liaison avec les molécules organiques d'interaction.

Selon cette deuxième stratégie, les molécules organiques bifonctionnelles peuvent être greffées sur les nanoparticules minérales par une quelconque réaction chimique connue de l'homme du métier et 15 destinée à greffer une molécule organique qui présente une fonction chimique de fixation telle que celles précitées sur un métal et/ou un minéral par exemple en utilisant des particules présynthétisées couvertes d'une molécule labile qui sera ensuite remplacée par la 20 molécule organique à greffer, ou en synthétisant les particules minérales par réduction d'un sel correspondant en présence de la molécule organique à greffer, la molécule organique à greffer présentant une fonction chimique de fixation telle que celles 25 précitées.

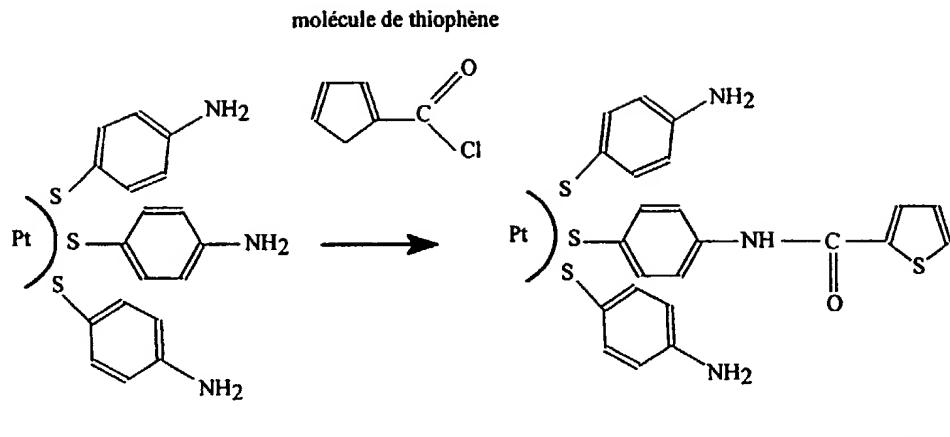
Les nanoparticules sur lesquelles sont greffées les molécules organiques bifonctionnelles sont également appelées, ci-après, nanoparticules fonctionnalisées.

30 Les molécules organiques bifonctionnelles greffées possèdent donc une fonction chimique "libre" de liaison avec les molécules organiques d'interaction.

Les molécules organiques d'interaction peuvent être greffées, ou "sur-greffées", sur les molécules organiques bifonctionnelles précitées par des réactions chimiques simples et classiques utilisées en chimie 5 organique pour lier deux molécules organiques possédant des fonctions chimiques telles que celles précitées.

Selon l'invention, un film de nanoparticules fonctionnalisées peut donc être "pré-fabriqué", et suivant l'espèce chimique à détecter, une molécule 10 organique adéquat, par exemple telle que celles précitées, peut être greffée sur les molécules organiques bifonctionnelles du film "pré-fabriqué".

L'équation (I) suivante schématise une réaction chimique de sur-greffage d'une molécule organique 15 d'interaction sur une nanoparticule de platine fonctionnalisée. En particulier, cette équation schématise le greffage d'une molécule de thiophène possédant une fonction chlorure d'acide sur une fonction chimique libre -NH₂ d'une molécule organique 20 bifonctionnelle de 4-mercaptop-aniline greffée sur une nanoparticule de platine :



nanoparticule de platine fonctionnalisée
par une molécule organique bifonctionnelle
de 4-mercaptop-aniline

Dans une troisième stratégie, correspondant au troisième mode de réalisation précité, les molécules organiques ayant pour fonction d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter sont directement greffées sur lesdites nanoparticules.

Suivant cette stratégie, les molécules organiques sont des molécules organiques bifonctionnelles ayant, d'une part, une (ou plusieurs) fonction(s) de fixation de préférence par liaison covalente avec les nanoparticules et, d'autre part, une (ou plusieurs) fonction(s) chimique(s) d'interaction avec l'espèce chimique à détecter. Dans cette stratégie, le greffage de la molécule organique bifonctionnelle peut être réalisé grâce à sa fonction chimique de fixation telle que celles précitées par exemple en utilisant des particules présynthétisées couvertes d'une molécule labile qui sera ensuite remplacée par la molécule organique à greffer, ou en synthétisant les particules minérales par réduction d'un sel correspondant en

présence de la molécule organique à greffer, la molécule organique à greffer présentant une fonction chimique de fixation telle que celles précitées, la fonction chimique d'interaction avec l'espèce chimique 5 à détecter restant libre.

La figure 2 en annexe est une illustration schématique d'une nanoparticule fonctionnalisée référencée 1. Elle comprend une nanoparticule référencée 3 minérale sur laquelle sont greffées des 10 molécules organiques bifonctionnelles référencées 5 qui forment une couronne organique par exemple selon les deux précédentes stratégies de la présente invention.

Sur cette figure, F1 est une fonction chimique de la molécule organique bifonctionnelle telle que celles 15 précitées par laquelle la molécule organique est fixée sur la nanoparticule, et F2 est soit une fonction chimique de liaison avec les molécules organiques d'interaction soit une fonction chimique d'interaction avec l'espèce chimique à détecter telles que celles 20 précitées, F1-F2 étant la molécule bifonctionnelle.

La figure 3 en annexe est une illustration d'une réaction chimique de sur-greffage d'une molécule organique référencée 7 ayant pour fonction d'assurer les propriétés d'interaction avec l'espèce chimique à 25 détecter sur des molécules organiques bifonctionnelles référencées 5 qui forment une couronne organique autour des nanoparticules référencées 3 selon l'invention. La nanoparticule 3 comportant la couronne organique F1-F2 est celle représentée sur la figure 2, le sur-greffage 30 étant réalisé grâce à la fonction F2 qui est dans ce cas une fonction de liaison avec les molécules organiques 7 d'interaction. Sur cette figure, F3-M représente une molécule organique d'interaction, F3

étant une fonction de liaison avec la fonction chimique F2, et M étant la fonction chimique d'interaction avec l'espèce chimique à détecter. Une particule fonctionnalisée référencée 9 est obtenue.

5 La figure 4 en annexe est un schéma illustrant l'alternance des nanoparticules et des molécules organiques à l'échelle du nanomètre dans un film selon l'invention. Le film selon l'invention peut en effet être considéré comme étant un film réalisé à partir de
10 briques élémentaires qui sont par exemples les nanoparticules fonctionnalisées 9 schématisées sur la figure 3. La flèche qui traverse les nanoparticules fonctionnalisées 9 indique un trajet possible des porteurs de charge dans le film. L'utilisation selon
15 l'invention de nanoparticules fonctionnalisées, permet d'assurer une homogénéité contrôlée d'alternance entre les molécules organiques d'interaction et les nanoparticules minérales à la plus petite échelle possible, celle du nanomètre.

20 La figure 5 est un schéma illustrant la séparation des propriétés électriques du film de la présente invention assurées par des nanoparticules minérales et des propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter assurées par des molécules
25 organiques.

Sur cette figure, la référence 3 se rapporte à une nanoparticule minérale et/ou organique, la référence 9 se rapporte à une nanoparticule fonctionnalisée, la référence M à une fonction chimique d'interaction avec
30 une espèce chimique à détecter, et la flèche en zig-zag représente schématiquement l'interaction de cette fonction chimique avec ladite espèce chimique à détecter. Cette interaction entraîne une modification

de la conduction du film assurée essentiellement par les nanoparticules. Cette modification est mesurée par une mesure de la résistance du film entre deux électrodes référencées E sur cette figure.

5 Le film selon l'invention présente, du fait de sa composition et de sa structure originales de nombreux avantages par rapport à un film de l'art antérieur qui sont notamment :

- 10 - une amélioration de la stabilité dans le temps et de la reproductibilité du signal électrique mesuré grâce à l'utilisation d'un matériau partiellement minéral,
- 15 - une augmentation de la conductivité du matériau grâce à la présence de la partie minérale,
- une conservation de la sensibilité de détection et de la sélectivité potentielle propre aux matériaux organiques grâce à la présence de molécules organiques dans la structure,
- 20 - une séparation des fonctions de détection et de transduction, fonctions inhérentes à tout capteur chimique par l'utilisation de particules minérales responsables de la transduction et de molécules organiques responsables de la détection,
- 25 - une amélioration de la fiabilité de la réponse d'un capteur comprenant un film selon l'invention vis-à-vis d'une espèce chimique à détecter.

30 Le film selon l'invention est de préférence un film mince, il peut être préparé par l'une quelconque des techniques connues de l'homme du métier pour fabriquer un tel film, par exemple par la technique de

Langmuir-Blodgett, par greffage covalent, par dépôt séquentiel de couches auto-assemblées, par dépôt à la tournette, par dépôt par immersion, par chimisorption ou par toute autre technique, par exemple à partir 5 d'une solution comprenant des nanoparticules greffées par des molécules organiques selon l'invention.

L'homme du métier comprendra aisément que le film doit avoir une épaisseur adaptée à l'utilisation qui en est faite.

10 Ce film peut être par exemple déposé sur un substrat isolant muni d'électrodes métalliques minces qui permettent de mesurer sa conductivité, pour former un capteur chimique.

Aussi, l'invention se rapporte également à un 15 procédé de fabrication d'un capteur chimique comprenant un substrat isolant, un film de détection d'une espèce chimique, et au moins une électrode de métal, ledit procédé comprenant une étape de fabrication d'un film selon l'invention, une étape de dépôt de ce film sur le 20 substrat isolant, et une étape de dépôt d'au moins une électrode de métal, entre le substrat et le film, ou sur le film déposé sur le substrat.

L'invention se rapporte également à un procédé pour améliorer la stabilité dans le temps et la 25 reproductibilité d'un signal électrique mesuré à partir d'un film de détection d'une espèce chimique déposé sur un substrat isolant muni sur certaines zones de sa surface d'électrodes métalliques, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de fabrication d'un film selon 30 l'invention de manière à ce que les propriétés électriques du film qui sont assurées essentiellement par les nanoparticules minérales soient séparées des propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique

à détecter qui sont assurées essentiellement par des molécules organiques, une étape de dépôt sur le substrat isolant dudit film, et une étape de dépôt d'au moins une électrode de métal entre le substrat et le 5 film, ou sur le film déposé sur le substrat.

Dans les procédés précités, de préférence, les électrodes sont déposées sous le film, c'est-à-dire sur le substrat isolant avant dépôt du film.

Selon l'invention, les procédés précités 10 peuvent comprendre en outre une étape qui consiste à réaliser à l'interface entre le substrat isolant et le film selon l'invention et/ou à l'interface entre les électrodes et le film selon l'invention au moins une couche monomoléculaire intercalaire constituée de 15 molécules organiques liées de façon covalente au substrat ou aux électrodes, lesdites molécules comportant un groupe organique capable d'améliorer les propriétés de contact mécanique et/ou électrique entre le film de la présente invention et les électrodes 20 métalliques et/ou entre le film de la présente invention et le substrat.

Selon l'invention, la couche intercalaire qui peut être disposée entre le substrat et le film de la présente invention permet de contrôler la nature et la 25 qualité de l'interface réalisée entre le substrat et le film, et entre les électrodes et le film. Selon l'invention, par la mise en place de cette couche intercalaire liée de façon covalente au substrat et aux électrodes, on peut rendre les surfaces du substrat et 30 des électrodes identiques du point de vue de leur propriétés physico-chimiques grâce à la présence des groupes organiques capables d'améliorer le contact avec le film de la présente invention. Cette couche

intercalaire permet ainsi d'assurer un dépôt plus homogène du film de la présente invention sur toute la surface du substrat. Plus précisément, si les deux surfaces sont identiques d'un point de vue physico-chimique, on réduit de façon notable les discontinuités du matériau actif dans les zones où l'on passe du substrat aux électrodes. Si dans le cas de matériaux réalisés par dépôt à la tournette ou par la technique Langmuir-Blodgett ceci est de l'ordre de 10 l'amélioration, ce point devient central lorsqu'il s'agit de réaliser des matériaux par greffage ou auto-assemblage.

La présence de cette couche intercalaire permet aussi d'améliorer la qualité du contact mécanique entre 15 le substrat et les électrodes, d'une part, et le film de la présente invention, d'autre part.

En effet, les différences de coefficients de dilatation entre le substrat minéral et le film de la présente invention peuvent être en partie à l'origine 20 des difficultés qui pourraient être rencontrées pour réaliser une mesure électrique fiable.

Enfin, la présence de cette couche permet d'améliorer la qualité du contact électrique entre le substrat et le film de la présente invention.

Cette couche peut être formée de molécules 25 identiques ou comporter des molécules différentes. Lorsqu'elle est constituée de molécules différentes, celles-ci sont généralement de deux types et disposées de la façon suivante :

Les premières molécules sont situées à 30 l'interface entre le substrat et le film de la présente invention et les secondes sont situées à l'interface

entre les électrodes métalliques et le film de la présente invention.

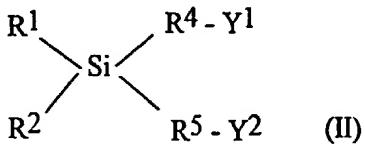
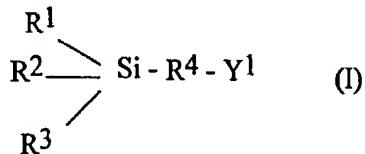
Cette disposition permet de tenir compte de la nature différente du substrat isolant et des électrodes métalliques pour établir des liaisons covalentes entre le substrat et les premières molécules et entre les électrodes et les secondes molécules.

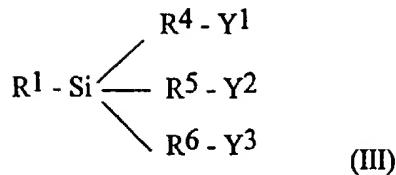
Généralement, le substrat isolant est en un matériau comportant de la silice, par exemple en silice pure, en silice fondu, en quartz ou en verre, et les premières molécules sont liées au substrat par l'intermédiaire d'atomes de silicium. Dans ce cas, les premières molécules peuvent être des dérivés de silane ou de siloxane qui ont la propriété de pouvoir se fixer par une liaison covalente de type siloxane sur le substrat.

Généralement, les électrodes métalliques sont en métal noble, par exemple en or, en platine, ou en alliage à base d'or ou de platine, et une liaison covalente peut être établie entre les secondes molécules et les électrodes par exemple, par l'intermédiaire d'atomes de soufre ou d'azote.

Avantageusement, les premières molécules répondent à l'une des formules suivantes :

25





dans lesquelles :

- R¹ représente un atome d'halogène ou un groupe alcoxy en C₁ à C₄,
- 5 - R² et R³ représentent indépendamment un atome d'halogène, un groupe alcoxy en C₁ à C₄ ou un groupe alkyle en C₁ à C₄ ;
- R⁴, R⁵ et R⁶ représentent indépendamment une simple 10 liaison ou des groupes espaceurs hydrocarbonés linéaires, aliphatiques ou aromatiques, pouvant contenir des hétéroatomes choisis parmi O, S et N et/ou des substituants choisis parmi les groupes amide, amine, ester et urée ; et
- 15 - Y₁, Y₂ et Y₃ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe organique choisi parmi CH₃, CH=CH₂, CN, NCO, NCS, OH, SH, NH₂, COOH, CONH₂, COCl, et les groupes phényle, triazole, imidazole et pyridyle.

Dans ces formules, les groupes alkyle ou alcoxy utilisés ont de préférence 1 ou 2 atomes de carbone.

Dans ces formules, le groupe R¹ et éventuellement les groupes R² et R³ sont des groupes partants qui permettent l'accrochage du silicium sur le substrat. Les groupes Y₁, Y₂ et Y₃ sont des groupes qui améliorent les propriétés de contact ou permettent d'autres réactions.

Parmi les groupes Y mentionnés, on trouve des groupes hydrophobes (CH₃, CH=CH₂, phényle), des groupes hydrophiles (COOH, OH, NH₂ et SH) et des groupes capables de réagir avec le film de la présente

invention, par exemple par complexation dans le cas d'un groupe pyridyle ou triazole, ou par réaction de condensation dans le cas d'un groupe NH₂ ou COOH.

Le choix des groupes Y₁, Y₂ et Y₃ dépend en particulier de la technique utilisée ultérieurement pour le dépôt du film selon l'invention. Pour la technique de Langmuir-Blodgett, c'est essentiellement le caractère hydrophile (Y=OH, SH, NH₂, ...) ou hydrophobe (Y=CH₃, CH=CH₂, phényle,...) qui intervient.

Pour le greffage covalent et la technique d'auto-assemblage, la nature de Y dépendra du type de réaction envisagée. Par exemple, pour une réaction de condensation avec un acide carboxylique Y sera une amine ; pour une complexation sur un métal Y pourra être une pyridine ou un triazole.

Lorsque R¹, R² et R³ représentent un atome de chlore et que l'on veut introduire dans les premières molécules de formule I, II ou III, un groupe hydrophile, il est préférable d'utiliser au départ une première molécule dans laquelle Y₁ représente CH=CH₂, puis de modifier chimiquement les molécules par réaction du groupe allyle avec un réactif capable d'introduire en bout de chaîne un groupe hydrophile COOH, OH, SH ou NH₂. Des réactions de ce type peuvent être effectuées par les techniques décrites dans Wasserman et al, Langmuir, 1989, 5, pages 1074-1087.

Les secondes molécules qui sont adaptées à être fixées sur les électrodes métalliques en métal noble, sont généralement des molécules de thiol, de bisulfure ou d'amine répondant aux formules suivantes :



dans lesquelles :

- R⁹ représente SH ou NH₂,
 - R¹⁰ et R¹¹ représentent indépendamment une simple liaison ou des groupes espaces hydrocarbonés
- 5 linéaires, aliphatiques ou aromatiques, pouvant contenir des hétéroatomes choisis parmi O, S et N et/ou des substituants choisis parmi les groupes amide, amine, ester et urée ; et
- Y'1, Y'2 et Y'3 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe organique choisi parmi CH₃, CH=CH₂, CN, NCO, NCS, OH, SH, NH₂, COOH, CONH₂, COCl, et les groupes phényle, triazole imidazole et pyridyle.

Dans ce cas, l'accrochage des molécules sur les électrodes se fait par l'intermédiaire de liaisons

15 S-métal ou N-métal.

Le choix des molécules répondant aux formules (IV) et (V) utilisées dépend également de la technique qui sera utilisée ultérieurement pour le dépôt du film de la présente invention. Ainsi, si ce matériau est

20 déposé par la technique de Langmuir-Blodgett, le(s) groupe(s) Y' seront choisis pour être hydrophiles ou hydrophobes.

Dans le cas où le film de la présente invention est déposé par greffage covalent ou par la technique

25 d'auto-assemblage, la nature des groupes Y' dépendra du type de réaction envisagée. Ainsi, si l'on veut effectuer une réaction de condensation entre le matériau actif et la couche intercalaire, Y' pourra être un groupe amine si le matériau actif comporte un

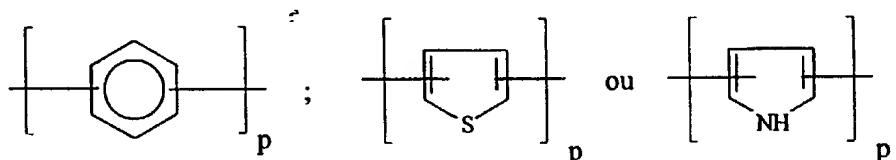
30 groupe acide carboxylique. Si la réaction envisagée est une réaction de complexation sur un métal, le(s) groupe(s) Y' pourront être un ligand capable de

complexer ce métal, par exemple un groupe pyridyle ou triazole.

Dans les formules (I) à (V) données ci-dessus, les groupes espaces utilisables pour R⁴, R⁵, R⁶, R¹⁰ et 5 R¹¹ peuvent être en particulier des groupes de formule (CH₂)_n avec n étant un nombre entier de 1 à 30, de préférence de 1 à 17.

On peut aussi utiliser des groupes constitués par des oligomères de formules :

10



avec p étant un nombre entier de 1 à 6.

ou des groupes hydrocarbonés aliphatiques comportant un 15 ou plusieurs substituants amide, urée, amine ou ester.

Selon une première manière de réalisation du procédé de l'invention permettant d'assurer la formation d'une couche intercalaire composée de deux types de molécules, le procédé comprend les étapes 20 successives suivantes :

a) dépôt sur un substrat isolant comprenant de la silice d'une couche monomoléculaire desdites premières molécules organiques liées de façon covalente au substrat et comportant au moins un groupe organique 25 capable d'améliorer les propriétés de contact avec le film de la présente invention,

b) dépôt des électrodes planes métalliques sur certaines zones du substrat ainsi traité,

c) dépôt sur les électrodes métalliques d'une 30 couche monomoléculaire desdites secondes molécules

liées de façon covalente auxdites électrodes et comportant au moins un groupe organique capable d'améliorer les propriétés de contact avec le film de la présente invention, et

- 5 d) dépôt du film selon l'invention sur l'ensemble formé par le substrat et les électrodes ainsi traités.

Dans ce mode de réalisation du procédé de l'invention, les premières et secondes molécules peuvent répondre aux formules (I) à (V) données ci-dessus. Dans le cas où le film de la présente invention est déposé par la technique de Langmuir-Blodgett, les groupes organiques Y et Y' des premières et secondes molécules peuvent être différents mais de préférence de nature analogue pour rendre les surfaces du substrat et 15 des électrodes identiques du point de vue de leur propriétés physico-chimiques. Ces groupes organiques peuvent être des groupes hydrophobes ou des groupes hydrophiles. Dans le cas de réalisation d'une structure auto-assemblée, les groupes Y et Y' doivent être 20 identiques afin de réagir avec le film de la présente invention qui sera ensuite déposé ou avec d'autres couches intercalaires éventuelles pour former une structure auto-assemblée par des liaisons chimiques.

Les réactions peuvent être du type 25 complexation, le groupe organique étant par exemple un ligand du complexe, ou du type condensation, par exemple pour former une liaison ester amide etc.

Selon une variante de cette première manière de réalisation du procédé de l'invention, on choisit les 30 premières molécules pour favoriser l'adhésion des électrodes métalliques en métal noble sur le substrat et améliorer la stabilité dans le temps de l'ensemble.

Dans ce cas, on utilise comme premières molécules, un silane ou siloxane substitué par un groupe hydrophile, amine ou thiol, par exemple des molécules de formule (I), (II) ou (III) avec le(s) Y 5 représentant un groupe NH₂ ou SH, qui sont capables d'établir des liaisons de covalence avec les électrodes qui seront déposées sur le substrat traité.

Cette manière de réalisation du procédé de l'invention est adaptée à la réalisation d'un état de 10 surface hydrophile sur le substrat isolant et sur les électrodes métalliques.

Dans cette variante, le procédé de l'invention, comprend les étapes successives suivantes :

a) dépôt sur un substrat isolant comprenant de la 15 silice d'une couche des premières molécules comportant un groupe hydrophile, par exemple amine ou thiol,

b) dépôt sur certaines zones du substrat ainsi traité des électrodes métalliques,

c) dépôt sur les électrodes métalliques d'une 20 couche des secondes molécules comportant un groupe organique hydrophile, choisi par exemple parmi OH, SH, NH₂ et COOH, et

d) dépôt d'un film selon l'invention sur l'ensemble ainsi traité.

Le choix dans ce procédé d'un silane ou siloxane comportant des groupes SH ou NH₂ permet 25 d'améliorer l'adhérence des électrodes métalliques déposées sur le substrat traité. Cette propriété d'adhérence améliorée est décrite en particulier dans 30 Goss et al, Analytical Chemistry, vol 63, n°1, 1991, pages 85 à 88.

Les molécules utilisées dans cette variante de mise en oeuvre du premier mode de réalisation de

l'invention peuvent répondre aux formules (I) à (V) précitées avec le(s) Y représentant NH₂ ou SH et le(s) Y' représentant OH, COOH, NH₂ ou SH

Selon une seconde manière de réalisation du 5 procédé de l'invention, on fixe sur le substrat et sur les électrodes une couche intercalaire constituée d'un seul type de molécules en réalisant les étapes successives suivantes :

10 a') dépôt sur un substrat isolant comprenant de la silice d'une couche de silane ou siloxane substitué par un groupe amine ou thiol, jouant le rôle de promoteur d'adhérence des électrodes métalliques sur le substrat,

b') dépôt des électrodes métalliques sur certaines zones du substrat ainsi traité,

15 c') dépôt sur les électrodes métalliques d'une couche de molécules organiques liées aux électrodes par des atomes de soufre ou d'azote,

d') oxydation de l'ensemble par de l'ozone pour éliminer les molécules organiques sur le substrat et 20 les électrodes,

e') dépôt sur l'ensemble d'une couche monomoléculaire de molécules organiques de silane ou siloxane comportant un groupe organique capable d'améliorer les propriétés de contact avec le film de 25 matériau actif, et

f') dépôt du film selon l'invention sur l'ensemble ainsi traité.

Dans l'étape a') de ce procédé, les molécules organiques utilisées pour améliorer l'adhérence des 30 électrodes métalliques sur le substrat, peuvent répondre aux formules (I) à (III) précitées.

Dans l'étape c') de ce procédé, on dépose sur les électrodes des molécules organiques du type thiol,

amine ou bisulfure telles que les molécules répondant aux formules (IV) ou (V), comme dans les modes de réalisation précédemment décrits, puis on soumet l'ensemble à un traitement d'oxydation par de l'ozone, 5 ce qui a pour effet de détruire les molécules organiques. Dans l'étape suivante e'), on peut toutefois déposer non seulement sur le substrat isolant mais sur les électrodes métalliques des molécules organiques, constituées par des silanes ou siloxanes et 10 établir des liaisons covalentes non seulement entre ces molécules et le substrat, mais aussi entre ces molécules et les électrodes.

On peut aussi utiliser dans l'étape e') des molécules de formule (I), (II) ou (III) et obtenir un 15 état de la surface uniforme sur le substrat et les électrodes.

On suppose que le dépôt de silane ou siloxane sur les électrodes métalliques est rendu possible par le traitement d'oxydation précédent, après formation 20 d'une liaison covalente avec des atomes de soufre ou d'azote.

Cette seconde manière de réalisation du procédé de l'invention convient en particulier à la réalisation de structures auto-assemblées car on peut établir des 25 liaisons chimiques entre les molécules déposées lors de l'étape e') et un film de la présente invention dont on veut mesurer les propriétés électriques.

Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, les étapes de dépôt de silane ou siloxane 30 sur le substrat isolant peuvent être effectuées par des méthodes classiques telles que celles décrites dans Goss et al., Analytical Chemistry, vol. 63, n°1, 1991, pages 85 à 88, et dans Brzoska et al, Nature, vol 360,

1992, pages 719-721, et McGovern et al, Langmuir, 1994,
vol 10, n°10, pages 3607-3614.

Celle-ci consiste généralement à immerger le substrat dans une solution du silane ou siloxane dans
5 un solvant approprié. Celui-ci est de préférence apolaire, par exemple toluène dans le cas des silanes. La température utilisée dépend du silane ou siloxane utilisé.

Le dépôt des électrodes métalliques peut être
10 effectué également par des techniques classiques telles que celles habituellement utilisées pour la réalisation d'électrodes minces, par exemple l'évaporation sous-vide ou la pulvérisation cathodique.

Le dépôt des molécules du type thiol, disulfure
15 ou amine peut être effectué en utilisant les techniques classiques décrites dans Bain et al, Am. Chem. Soc., 1989, 111, pages 321-335.

Le film de la présente invention peut ensuite être déposé sur le substrat isolant suivant l'une des
20 techniques classiques connues par l'homme du métier, par exemple une de celles citées précédemment.

Selon l'invention, lorsque le film de la présente invention est déposé sur le substrat au moyen de la technique de Langmuir-Blodgett par transfert vertical,
25 ce dépôt peut être réalisé à partir d'une solution des nanoparticules et des molécules organiques selon l'invention, ladite solution comprenant en outre une ou des molécule(s) amphiphile(s) telle(s) que par exemple un acide gras. La molécule amphiphile est un promoteur
30 de transfert.

La présente invention se rapporte également à un capteur chimique caractérisé en ce qu'il comprend un

substrat isolant, un film selon l'invention et au moins, une électrode de mesure en métal.

Selon l'invention, la, au moins une, électrode de métal est de préférence placée entre le substrat et le 5 film, c'est-à-dire sous le film.

Selon l'invention, le capteur peut comprendre en outre, à l'interface entre le substrat et le film de la présente invention, et à l'interface entre les électrodes et le film de la présente invention, au 10 moins une couche monomoléculaire intercalaire constituée de molécules organiques liées de façon covalente au substrat ou aux électrodes, lesdites molécules comportant un groupe organique améliorant les propriétés de contact mécanique et/ou électrique entre 15 le film de matériau actif et les électrodes métalliques, et entre le film de matériau actif et le substrat.

Selon l'invention, le groupe organique des molécules de la couche intercalaire peut être choisi 20 parmi les groupes hydrophiles, les groupes hydrophobes et les groupes formant une liaison chimique avec le film.

Selon l'invention, les molécules de la couche intercalaire situées à l'interface entre le substrat et 25 le film de l'invention, dites premières molécules, peuvent être différentes des molécules de la couche intercalaire situées à l'interface entre les électrodes et le film de la présente invention, dites secondes molécules.

30 Selon l'invention, ces molécules peuvent être par exemple celles décrites précédemment dans le procédé de la présente invention.

Selon l'invention, le substrat et les électrodes peuvent être ceux décrits précédemment.

D'autres caractéristiques et avantages de la 5 présente invention apparaîtront encore à la lecture de la description des exemples de réalisation qui suivent et des dessins en annexe donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

10 **Brève description des dessins**

- la figure 1 est un schéma illustrant la juxtaposition des domaines de nanoparticule et de molécules organiques dans un matériau selon l'invention ;
- 15 la figure 2 est une illustration schématique d'une nanoparticule minérale sur laquelle sont greffées des molécules organiques qui forment une couronne organique selon l'invention ;
- la figure 3 est une illustration d'une réaction 20 chimique de sur-greffage d'une molécule organique ayant pour fonction d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter sur des molécules organiques qui forment une couronne organique 25 autour des nanoparticules selon l'invention ;
- la figure 4 est un schéma illustrant l'alternance des nanoparticules et des molécules organiques à l'échelle du nanomètre selon l'invention ;
- 30 - la figure 5 est un schéma illustrant la séparation des propriétés électriques du film assurées par des nanoparticules minérales et des propriétés d'interaction du film avec

- l'espèce chimique à détecter assurées par des molécules organiques ;
- la figure 6 est un tracé illustrant, pour deux capteurs selon l'invention, la séparation des propriétés de transduction et de détection dans un film selon la présente invention ne comprenant pas de molécules organiques d'interaction de l'espèce chimique à détecter, et dans un film selon la présente invention comprenant des molécules organiques d'interaction de l'espèce chimique à détecter ;
 - la figure 7 est un tracé représentant la réponse de deux capteurs chimiques selon l'invention, illustrant la séparation des propriétés de transduction et de détection dans un film fabriqué selon un deuxième mode de réalisation de la présente invention ;
 - la figure 8 est un tracé mettant en évidence la sélectivité d'un capteur selon l'invention à des vapeurs organiques pour des doses variables en fonction des molécules organiques contenues dans le film selon l'invention ;
 - la figure 9 est un tracé illustrant l'orientation de la sélectivité d'un capteur selon l'invention exposé au toluène, à la triéthylamine et à l'acide acétique ;
 - la figure 10 est un tracé illustrant la stabilité électrique d'un capteur selon l'invention ;
 - la figure 11A est un tracé montrant la fiabilité d'un capteur selon l'invention sur une période de neuf mois, mettant en évidence

la reproductibilité de la mesure de détection d'une espèce chimique avec un capteur selon l'invention, la réponse étant calculée sur la première exposition ;

- 5 - la figure 11B est un tracé montrant la fiabilité de détection d'une espèce chimique à partir de deux capteurs chimiques identiques selon l'invention pour la détection d'une même espèce chimique ;
- 10 - la figure 12a est un tracé illustrant la variation de résistance d'un film selon l'invention en fonction de la distance entre les électrodes d'un capteur selon l'invention ; et
- 15 - la figure 12b est un tracé illustrant la variation de la résistance d'un film purement organique en fonction de la distance entre les électrodes d'un capteur.

20 **Exemple 1 : Préparation de nanoparticules de platine entourées d'une couronne organique**

300 mg de tétrachlorure de platine sont dissous dans 75 ml d'hexylamine ($C_6H_{13}NH_2$) dans un ballon de 500 ml. La solution obtenue est une solution de sel de 25 platine de couleur orangée. Elle est appelée ci-après solution 1.

300 mg de borohydrure de sodium ($NaBH_4$), un agent réducteur, sont dans un premier temps dissous dans un mélange de 20 ml d'eau et 20 ml de méthanol. Après la 30 complète dissolution du $NaBH_4$, 20 ml d'hexylamine sont ajoutés pour donner une solution 2.

330 mg du disulfure de la 4-mercaptop-aniline ($(SC_6H_4NH_2)_2$) sont dissous dans un mélange de 15 ml de

méthanol et 15 ml d'hexylamine pour donner une solution 3.

A t=0, la solution 2 (NaBH_4) est mélangée à la solution de sel de platine (solution 1) sous agitation 5 vigoureuse. Le mélange, ou milieu réactionnel, prend une couleur marron foncée en quelques secondes, et à t=20 secondes, la solution de disulfure (solution 3) est ajoutée dans le milieu. A t=3 minutes 30 secondes, 10 200 ml d'eau sont introduits dans ce milieu réactionnel. Après 15 minutes, le mélange est transféré dans une ampoule à décanter. La phase organique isolée est lavée six fois avec 200 ml d'eau pure.

Le volume de la phase organique est ensuite réduit au rotavapeur à une température d'environ 35°C jusqu'à 15 en obtenir 3 ou 4 ml. Il est ensuite transféré dans un tube à centrifugation, dans lequel se trouvent 300 mg de disulfure de la 4-mercaptop-aniline 1 dissous dans 15 ml d'éthanol, et laissé sous agitation une nuit avant d'être centrifugé. Le surnageant contenant un 20 excès de disulfure est éliminé et un précipité noir reste dans le fond du tube. Ce précipité est nettoyé avec 15 ml d'éthanol pendant 2 minutes puis de nouveau centrifugé. On obtient un précipité noir et un surnageant qui contient aussi des particules. Le 25 précipité est lavé avec de l'éthanol puis du diéthyléther avant d'être séché sous vide pendant deux heures. Le produit ainsi obtenu contient une proportion massique de 20% pour la partie organique et de 80% pour le platine.

Exemple 2 : Réaction de sur-greffage des nanoparticules fonctionnalisées :

Ces réactions de sur-greffage sont des réactions simples et classiques utilisées en chimie organique.

5 20 mg de nanoparticules sont dissous dans un volume minimum d'un solvant adapté, par exemple le diméthylsulfonyde ou la n-méthylformamide. La molécule qui doit être sur-greffée est choisie selon la sélectivité que l'on veut donner au capteur ou au film.
10 Dans le cas d'un capteur de NO₂, on utilise par exemple une érythrosine ou une molécule de thiophène possédant une fonction chimique adaptée à la réactivité de la fonction chimique F2 présente sur la particule de platine. Par exemple, si la fonction F2 (voir figure 3)
15 est une fonction amine, la molécule d'érythrosine ou de thiophène possédera une fonction aldéhyde ou chlorure d'acide ou isothiocyanate. La réaction est alors menée en présence d'un large excès de molécule à sur-greffer par exemple pour 20 mg de nanoparticules de platine
20 fabriquées dans l'exemple 1 par la 4-mercaptop-aniline qui contient 20% en masse de 4-mercaptop-aniline soit 4 mg, on utilisera par exemple 10 équivalents de la molécule d'érythrosine isothiocyanate qui seront ajoutés directement à la solution de nanoparticules à
25 sur-greffer. Dans cet exemple, la réaction est menée à température ambiante pendant 12 heures. Les particules sur-greffées sont ensuite isolées par addition d'un non solvant en large excès (par exemple l'acetonitrile ou le chloroforme) et les particules sont isolées par
30 centrifugation. Des étapes de purification classiques sont menées si nécessaire, après mise en oeuvre de techniques de caractérisation classiques de la chimie organique telles que la spectroscopie UV, Visible ou

Infrarouge ou la Résonance Magnétique Nucléaire. Ces étapes de purification peuvent par exemple comprendre une redissolution dans le diméthylsulfoxyde pur et une reprécipitation par un non solvant des particules.

5

Exemple 3 : Fabrication d'un capteur selon la première stratégie de la présente invention

On prépare en premier lieu une solution des particules fraîchement synthétisées par exemple tel que 10 dans l'exemple 1. On pèse pour cela 5 mg de produit qui sont dissous dans 10 ml de diméthylsulfoxyde pour obtenir une solution de particules à 0,5 mg/ml.

Pour réaliser le film selon l'invention contenant les nanoparticules ayant une couronne organique, et des 15 molécules responsables de la détection, par la méthode de Langmuir, on procède de la façon suivante : on prélève 0,5 ml de la solution de particules à laquelle on ajoute par exemple 0,05 ml d'une solution de phtalocyanine à 3×10^{-4} molaire dans du chloroforme. On 20 complète ensuite ce mélange avec du chloroforme pur, soit 0,95 ml dans notre exemple pour obtenir un volume total de 1,5 ml. On répand une quantité de cette solution adaptée aux dimensions de la cuve, par exemple 1,2 ml de solution pour une cuve de 6,5 cm sur 45 cm. 25 Le volume de l'épandage est de 0,6 ml. Cette solution est alors répandue à la surface de l'eau contenue dans une cuve de Langmuir puis le film est comprimé à la pression de transfert choisie.

Selon la technique de transfert adoptée, c'est-à- 30 dire transfert horizontal ou transfert vertical, cette pression est faible, par exemple 2 mN/m, ou plus élevée par exemple 16 mN/m.

Dans le cas où le transfert est horizontal, les substrats munis ou non de leurs électrodes sont placés au fond de la cuve de Langmuir à environ 1 mm de la surface avant l'épandage. Après compression du film, le 5 niveau de la cuve est abaissé et le film se dépose sur les substrats munis ou non de leurs électrodes. Cette opération est répétée autant de fois que nécessaire si l'on désire augmenter le nombre de couches constituant le matériau. Le transfert vertical s'effectue de façon 10 classique à une vitesse d'environ 0,5 cm/min.

Exemple 4 : Fabrication d'un capteur selon la deuxième stratégie de la présente invention

Dans la deuxième stratégie selon l'invention, la 15 solution de nanoparticules sur-greffées par la molécule ayant pour fonction d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter est préparée dans un solvant adapté, par exemple du diméthylsulfoxyde. La concentration de cette solution 20 est de l'ordre de 0,5 mg/ml de nanoparticules sur-greffées.

Comme dans la première stratégie, la solution utilisée pour l'épandage contient du chloroforme, par exemple 2/3 en volume. Dans le cas d'un transfert 25 horizontal, la solution d'épandage peut contenir uniquement des nanoparticules sur-greffées. On mélange par exemple 0,5 ml de solution de nanoparticules sur-greffées avec 1 ml de chloroforme pur pour obtenir la solution d'épandage, et on répand une quantité de cette 30 solution adaptée aux dimensions de la cuve, par exemple 1,2 ml de solution pour une cuve de 6,5 cm sur 45 cm. Avant l'épandage, les substrats munis ou non de leurs électrodes sont placés au fond à environ 1 mm de la

surface de l'eau et l'on procède comme dans le cas de la première stratégie.

Dans le cas d'un transfert vertical classique, s'il n'est pas possible de transférer le film de Langmuir constitué uniquement de nanoparticules sur-greffées selon l'invention, la solution d'épandage utilisable pour le transfert peut contenir, en plus des nanoparticules sur-greffées, une molécule amphiphile par exemple un acide gras, en une proportion adéquate. Une telle solution peut par exemple être réalisée en mélangeant 0,5 ml de solution de nanoparticules sur-greffées à une concentration de 0,5 mg/ml dans le diméthylsulfoxyde, avec 0,03 ml d'une solution 10⁻³ M d'acide ω tricosenoïque dans le chloroforme et 0,97 ml de chloroforme pur. La molécule amphiphile sert de promoteur de transfert et permet de réaliser des transferts horizontaux de plusieurs couches, par exemple de 6 couches, sur les substrats munis ou non de leurs électrodes. Après le transfert, la molécule amphiphile peut être éliminée par un lavage du capteur avec un solvant adapté, par exemple du chloroforme.

Exemple 5

Dans cet exemple, on suit la première manière de réalisation précitée d'un capteur chimique comprenant un film de l'invention, en effectuant les étapes suivantes :

1) Silanisation du substrat

La molécule utilisée pour cette silanisation est de l'octadécyl-trichlorosilane.

Tout d'abord, on nettoie soigneusement le substrat au moyen de savon basique, puis on le rince 10 fois à l'eau déminéralisée. On le rend ensuite

hydrophile par traitement dans une solution piranha qui est un mélange d'eau oxygénée et d'acide sulfurique dans un rapport 3 : 7 en volume, à une température de 150°C pendant 1 heure, puis on le rince 10 fois à l'eau déminéralisée et on le sèche sous azote dans une étuve à 100°C.

On trempe ensuite le substrat ainsi traité dans une solution contenant 10^{-3} mol/l d'octadécyl-trichlorosilane dans du toluène, pendant 30 minutes à la température ambiante.

On obtient ainsi un substrat modifié par une couche de molécules comportant des terminaisons hydrophobes.

2) Dépôt des électrodes en or

Ceci est réalisé par les techniques classiques d'évaporation sous vide et on dépose ainsi des électrodes d'or interdigitées de 500 Å d'épaisseur qui sont formées de 20 peignes de 5 mm de longueur et 150 µm de large, séparés de 150 µm.

20 3) Fonctionnalisation des électrodes

Dans cette étape, on dépose sur les électrodes en or du dodécane thiol. Ceci est réalisé en trempant le substrat recouvert des électrodes dans une solution à 10^{-3} mol/l de dodécanethiol dans de l'éthanol, pendant 12 heures, à la température ambiante. On obtient ainsi une liaison des molécules avec les électrodes d'or, ces molécules comportant une terminaison hydrophobe comme le silane fixé précédemment sur le substrat.

4) Dépôt du film selon l'invention

Le dépôt de ce film est réalisé par la technique de Langmuir-Blodgett comme il est décrit dans Palacin S. et Barraud A. , 1991, Colloids and Surfaces,

52, pages 123-146. On dépose ainsi 10 couches pour obtenir une épaisseur de 200 Å.

Exemple 6

5 Dans cet exemple, on suit la variante de la première manière de réalisation précitée d'un capteur chimique comprenant un film de l'invention pour obtenir une couche à terminaison hydrophile.

10 Dans ce cas, on prépare le substrat comme dans l'exemple 5, puis on dépose sur celui-ci une couche de (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane en suivant le mode opératoire décrit par Goss et al dans *Analytical Chemistry*, 1991, 63, pages 85-88.

15 Dans ce but, on trempe le substrat dans une solution constituée par 400 g de propanol et 10 g d'eau contenant 10 g de (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane.

20 On dépose ensuite sur le substrat ainsi traité des électrodes d'or en opérant comme dans l'exemple 1, puis on revêt ces électrodes d'une couche de bis(2-hydroxyéthyl)disulfure en immergeant le substrat dans une solution à 10^{-3} mol/l de ce disulfure dans l'éthanol, pendant environ 24 heures à une température voisine de 20°C. On obtient ainsi un substrat comportant des terminaisons hydrophiles (thiol) et des 25 électrodes comportant également des terminaisons hydrophiles (OH).

Le substrat ainsi traité peut être utilisé pour réaliser le dépôt du film de la présente invention en suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 5.

30 Il est clair que la réalisation, conformément à l'invention, d'une couche intercalaire liée de façon covalente au substrat et aux électrodes et comportant des groupes hydrophiles en surface améliore de façon

importante la stabilité du capteur en fonction du temps.

Exemple 7

5 Dans cet exemple, on suit la seconde manière de réalisation d'un capteur chimique précitée comprenant un film de l'invention, c'est-à-dire que l'on effectue une étape complémentaire d'oxydation, après modification du substrat et des électrodes
10 respectivement par un silane et par un thiol, et que l'on dépose ensuite sur l'ensemble une couche de dodécanethiol.

Les premières étapes du procédé consistent à traiter le substrat, puis à réaliser le dépôt des
15 électrodes métalliques et la fonctionnalisation des électrodes métalliques en utilisant pour la silanisation du substrat du (3-mercaptopropyl)-trimétoxysilane comme dans l'exemple 6 et en modifiant ensuite les électrodes par du dodécanethiol, comme dans
20 l'exemple 5. On obtient ainsi un substrat recouvert de molécules de silane comportant en surface un groupe SH et d'électrodes en or recouvertes de dodécanethiol.

On procède alors à une oxydation par de l'ozone en effectuant cette oxydation dans un appareil formant
25 de l'ozone par irradiation UV à partir d'oxygène, pendant une demi-heure. Dans ces conditions, les chaînes hydrocarbonées des composés organiques déposés précédemment sont détruites et on peut procéder ensuite à un dépôt de silane sur l'ensemble du substrat et des
30 électrodes en réalisant la silanisation par de l'octadécyl trichlorosilane, comme dans l'exemple 5.

On constate alors que la surface des électrodes comme la surface du substrat présentent de mauvaises

propriétés de mouillabilité avec l'eau, l'angle de contact avec l'eau étant de 115° sur le verre et de 110° sur l'or. Ce résultat confirme que l'on a obtenu une modification homogène de la totalité de la surface 5 du substrat par l'octadécyl-trichlorosilane.

Ainsi, selon la présente invention, il se dégage par exemple la première et la deuxième méthodes de fabrication d'un capteur chimique des exemples 8 et 9 10 suivants :

Exemple 8 : 1ère méthode

Elle fait intervenir quatre ou cinq étapes :

1ère étape : synthèse des nanoparticules 15 fonctionnalisées par exemple telle que dans l'exemple 1,

2ème étape : conditionnement du substrat suivant deux possibilités :

20 a) nettoyage, ou
b) nettoyage, dépôt des électrodes de mesures et traitement de surface par exemple selon l'un des deux procédés décrits dans les exemples 5 à 7,

3ème étape : préparation d'une solution contenant 25 à la fois les particules fonctionnalisées et les molécules organiques d'interaction assurant la détection de l'espèce chimique,

4ème étape : dépôt du matériau sur le support,

5ème étape : dépôt des électrodes dans le cas où 30 celles-ci n'ont pas été introduite dans la 2ème étape.

Exemple 9 : 2ème méthode

Elle fait intervenir cinq ou six étapes :

1ère étape : synthèse des nanoparticules fonctionnalisées par exemple telle que dans l'exemple 1,

2ème étape : réaction de sur-greffage de la molécule organique d'interaction permettant d'orienter les propriétés de sélectivité sur les particules fonctionnalisées telle que dans l'exemple 2,

3ème étape : conditionnement du substrat suivant deux possibilités :

- 10 a) nettoyage, ou
 b) nettoyage; dépôt des électrodes de mesures et traitement de surface selon l'un des procédés décrits dans les exemples 5 à 7,

4ème étape : préparation d'une solution contenant les particules sur-greffées,

5ème étape : dépôt du matériau sur le support selon l'une des diverses techniques précitées, et

6ème étape : dépôt des électrodes dans le cas où celles-ci n'ont pas été introduites dans la 3ème étape.

20 **Exemple 10 : Séparation des fonctions de transduction et de détection avec des matériaux fabriqués selon la première stratégie**

Les constituants du système sont :

- 25 - des nanoparticules de platine fonctionnalisées par de la 4-mercaptop-aniline,
 - des molécules de tétraoctyltétraamidophthalocyanine de cobalt pour la détection de l'espèce chimique.

30 La sélectivité du dispositif est assurée par la molécule organique précitée, qui est la molécule organique d'interaction. C'est ce que montre la figure 6 annexée. Cette figure permet de comparer la réponse

de deux capteurs de la présente invention vis-à-vis du dioxyde d'azote. Le premier capteur référencé par la courbe 11 (ordonnée de gauche) ne comportant que les nanoparticules fonctionnalisées est insensible au gaz 5 NO₂, le second capteur référencé par la courbe 13 (ordonnée de droite) comporte les nanoparticules et la molécule organique d'interaction responsable de la sensibilité du dispositif au dioxyde d'azote.

10 **Exemple 11 : Séparation des fonctions de transduction et de détection avec des matériaux fabriqués selon la deuxième stratégie**

Les particules utilisées dans cet exemple ont été sur-greffées par une molécule de thiophène possédant 15 une fonction chlorure d'acide (voir équation (I) précitée). La figure 7 présente la réponse au NO₂ d'un dispositif réalisé à partir de particules de platine simplement fonctionnalisées par la 4-mercaptop-aniline (courbe référencée 15) et de ces mêmes particules sur-greffées par la molécule de thiophène (courbe référencée 17). Ces courbes 15 et 17 de réponse montrent clairement que le sur-greffage rend le capteur sensible au NO₂, alors que la même particule non sur-greffée y est insensible.

25

Exemple 12 : Orientation de la sélectivité des capteurs

Les courbes de réponse présentées sur les figures 6 et 7 montrent déjà l'orientation de la sélectivité vis-à-vis du NO₂. Les résultats présentés dans cet 30 exemple se rapportent à l'action de vapeurs de molécules organiques.

Des capteurs fabriqués selon les deux stratégies présentées précédemment ont été simultanément exposés à

divers polluants organiques. La figure 8 met en évidence un effet de sélectivité en fonction de la nature des molécules organiques d'interaction présentes dans le film de détection chimique de l'invention.

5 Le tableau I suivant montre la nature de la molécule organique d'interaction dans le film de détection chimique pour chaque capteur fabriqué selon l'invention.

10

Tableau 1

Capteur n°	Molécule organique d'interaction
19	érythrosine B isomère II*
21	bromure de tétraoctadécyltétrapyridinium [3,4-b:3',4'-g:3",4"-i:3",4"-q] porphyrazine de cuivre*
23	tétra(hexyloxy carbonyl)phthalocyanine de cuivre*
25	4-mercaptop-aniline*
27	thiophène*

* Catalogue Aldrich

15

Sur la figure 8, la courbe 19 correspond au capteur 19, la courbe 21 au capteur 21, etc...

20 Ce tracé montre que le capteur 19 est sensible aux vapeurs de chloroforme ou d'acétone, tandis que le capteur 21 ne fournit aucune réponse. Le capteur 27 montre une variation de signal opposée à celle du capteur 19. Les capteurs 23 et 25 semblent insensibles au chloroforme mais fournissent une très légère réponse à l'acétone.

25 La figure 9 montre l'effet de l'exposition à d'autres polluants, toluène, triéthylamine, acide

acétique sur les mêmes capteurs. Le capteur 19 est sensible au toluène, et à l'acide acétique, mais pas à la triéthylamine. Le capteur 21 est insensible à tous les polluants. Le capteur 23 est insensible au toluène 5 et à la triéthylamine mais sensible à l'acide acétique. Le capteur 25 est sensible à la triéthylamine et peu sensible à l'acide acétique.

Exemple 13 : Stabilité des capteurs dans le temps

10 La figure 10 illustre la stabilité électrique des matériaux hybrides fabriqués selon la première ou la deuxième méthode. Sur ce tracé, l'axe des ordonnées représente le rapport de la résistance du capteur au temps t sur la résistance du capteur en temps $t=0$ (résistance initiale du capteur), référencé R/R_0 . Tandis que le matériau purement organique (courbe référencée 29) montre une dérive très forte, le matériau hybride (référencé 31) possède une bien meilleure stabilité électrique dans le temps.

20

Exemple 14 : Fiabilité des capteurs dans le temps : répétabilité (figure 11A) et reproductibilité (figure 11B)

Les capteurs testés dans cet exemple comprennent 25 un film selon l'invention comprenant des nanoparticules de platine greffées par des molécules organiques de mercapto-aniline sur-greffées par des molécules organiques de thiophène.

Des courbes de réponse d'un capteur sensible au 30 NO_2 ont été enregistrées à neuf mois d'intervalle. Le polluant est NO_2 , et la réponse est calculée sur la première exposition. La figure 11A illustre les résultats de ces mesures. Sur cette figure, la courbe

33 est le résultat de mesures effectuées le 28 mai 1997, elle présente une variation de 18%, et la courbe 35 est le résultat de mesures effectuées le 27 février 1997, elle présente une variation de 24%.
5 Les réponses calculées sur la première exposition montrent un écart de seulement 5%.

Des courbes de réponse d'un capteur sensible au NO₂ ont été enregistrées pour deux mêmes capteurs fabriqués suivant le procédé de l'invention. Le 10 polluant est NO₂ et la réponse est celle lue sur la première exposition. La figure 11B illustre les résultats de ces mesures. Sur cette figure, les courbes 37 et 39 sont le résultat des mesures effectuées à partir de ces deux capteurs "identiques" selon 15 l'invention.

La figure 11A montre la répétabilité dans le temps des mesures de détection sur un même capteur selon l'invention et la figure 11B montre la reproductibilité 20 des mesures de détection pour deux capteurs identiques selon l'invention.

Exemple 15 : Suppression des résistances de contact

La figure 12A montre la variation de la résistance 25 d'un film hybride de l'invention comprenant des particules fonctionnalisées et des molécules organiques d'interaction, (courbe référencée 41 sur la figure 12A), et la figure 12B la variation de la résistance d'un film purement organique, en fonction de la 30 distance entre deux électrodes de mesure (courbe référencée 43 sur la figure 12B). Une estimation de la valeur de la résistance de contact est donnée par la valeur de l'ordonnée à l'origine. La figure 12A montre

que l'ordonnée à l'origine qui correspond à la résistance de contact est négligeable et la figure 12B montre que l'ordonnée à l'origine qui correspond à la résistance de contact n'est pas négligeable. Ainsi, la 5 présence de la particule fonctionnalisée permet de rendre négligeable la résistance de contact des dispositifs.

REVENDICATIONS

1. Film de détection d'une espèce chimique, ayant des propriétés d'interaction avec l'espèce chimique à détecter et des propriétés électriques, caractérisé en ce qu'il comprend des nanoparticules minérales, et des molécules organiques, dans lequel lesdites nanoparticules ont pour rôle d'assurer essentiellement les propriétés électriques du film, et dans lequel des molécules organiques ont pour rôle d'assurer essentiellement les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter.

2. Film selon la revendication 1, dans lequel des molécules organiques sont greffées sur lesdites nanoparticules de sorte qu'elles forment une couronne organique autour desdites nanoparticules.

3. Film selon la revendication 1 ou 2, dans lequel des molécules organiques ayant pour rôle d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter sont greffées sur lesdites nanoparticules.

4. Film selon la revendication 2, dans lequel des molécules organiques ayant pour rôle d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter sont mélangées avec les nanoparticules autour desquelles une couronne organique est formée.

5. Film selon la revendication 2 ou 3, dans lequel des molécules organiques ayant pour rôle d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter sont greffées sur les molécules organiques qui forment une couronne organique autour desdites nanoparticules.

6. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel lesdites nanoparticules comprennent au moins un membre choisi dans un ensemble 5 comprenant du platine, de l'or, de l'argent, du CdS, du TiO₂.

7. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel lesdites nanoparticules ont une 10 taille allant d'environ 1 à environ 100 nm de diamètre.

8. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel lesdites nanoparticules ont une taille allant d'environ 1 à environ 10 nm.

15

9. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les molécules organiques ayant pour rôle d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter comprennent une 20 molécule choisie dans un ensemble comprenant une phtalocyanine, une tétrapyridinophthalocyanine, un thiophène, un oligothiophène, une porphirine, une érythrosine, un éther couronne, un aza-éther couronne, un cryptophane, une cyclodextrine, un alkyl linéaire ou 25 ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, un benzène, ou un dérivé de ces molécules, substituée(s) ou non substituée(s) par une ou plusieurs fonctions chimiques d'interaction avec l'espèce chimique à détecter.

30

10. Film selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, dans lequel les molécules organiques greffées sur lesdites nanoparticules sont des molécules bifonctionnelles qui possèdent d'une part, au moins une 35 fonction chimique de fixation sur lesdites

nanoparticules, et, d'autre part, au moins une fonction chimique choisie parmi une fonction chimique de liaison avec les molécules organiques qui ont pour rôle d'assurer les propriétés d'interaction du film avec 5 l'espèce chimique à détecter, une fonction chimique d'interaction avec l'espèce chimique à détecter, ou un mélange de celles-ci.

11. Film selon l'une quelconque des revendications 10 2 à 9, dans lequel les molécules organiques formant une couronne organique autour desdites nanoparticules, comprennent une molécule choisie dans un ensemble incluant un alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, ou un aryl, substitué par une ou 15 plusieurs fonction(s) chimique(s) de fixation sur lesdites nanoparticules.

12. Film selon la revendication 10 ou 11 dans lequel la, au moins une, fonction chimique de fixation 20 sur lesdites nanoparticules est choisie dans un ensemble comprenant un thiolate, un isonitrile, une amine, un trioctylphosphate et une pyridine.

13. Film selon la revendication 10, ou selon la 25 revendication 12 lorsqu'elle dépend de la revendication 10, dans lequel la, au moins une, fonction chimique de liaison avec les molécules organiques qui ont pour rôle d'assurer les propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter est choisie dans un 30 ensemble comprenant une pyridine, une fonction amine, une fonction carboxylate, une fonction acide, une fonction alcool, une fonction aldéhyde, une fonction isocyanate, une fonction isothiocyanate, une fonction ester, une fonction -COCl.

14. Film selon l'une quelconque des revendications 9, 12 lorsqu'elle dépend de la revendication 10, ou 13, dans lequel la, au moins une, fonction chimique d'interaction avec l'espèce chimique à détecter est 5 choisie dans un ensemble comprenant une fonction amine, une fonction carboxylate, une fonction acide, une fonction alcool, une fonction aldéhyde, une fonction isocyanate, une fonction isothiocyanate, une fonction ester.

10

15. Film selon la revendication 10, dans lequel les molécules organiques bifonctionnelles comprennent une molécule choisie dans un ensemble comprenant un thiophénol, un alkylthiol linéaire ou ramifié 15 comprenant de 1 à 11 atomes de carbone, et un arylthiol.

20 16. Film selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, dans lequel les molécules organiques greffées sur lesdites nanoparticules sont choisies dans un ensemble comprenant la 4-mercaptop-aniline, la 4-mercaptop-pyridine, le N-aminoalcan-thiol et la mercapto-hydroxyalcan, ou un mélange de celles-ci.

25 17. Film selon la revendication 1, dans lequel lesdites nanoparticules sont des nanoparticules de platine, et dans lequel des molécules organiques de 4-mercaptop-aniline sont greffées sur les nanoparticules de platine.

30

18. Film selon la revendication 17, dans lequel des molécules organiques de thiophène ou d'érythrosine sont greffées sur les molécules de 4-mercaptop-aniline.

19. Film selon la revendication 17 comprenant en outre une tétrapyridinophthalocyanine.

20. Film selon l'une quelconque des revendications 5 précédentes, dans lequel lesdites nanoparticules alternent avec les molécules organiques de manière à former un mélange homogène à l'échelle du nanomètre.

21. Procédé de fabrication d'un capteur chimique 10 comprenant un substrat isolant, un film de détection d'une espèce chimique, et au moins une électrode de métal, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de fabrication d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, une étape de dépôt de ce film 15 sur le substrat isolant, et une étape de dépôt de la, ou des, électrode(s) de métal soit sur le substrat isolant avant dépôt du film, soit sur le film après dépôt de ce dernier sur le substrat isolant.

22. Procédé pour améliorer la stabilité dans le temps et la reproductibilité d'un signal électrique mesuré à partir d'un film de détection d'une espèce chimique déposé sur un substrat isolant muni sur certaines zones de sa surface d'électrodes métalliques, 25 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de fabrication d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 de manière à ce que les propriétés électriques du film qui sont assurées par les nanoparticules minérales soient séparées des 30 propriétés d'interaction du film avec l'espèce chimique à détecter qui sont assurées par des molécules organiques, une étape de dépôt sur le substrat isolant dudit film, et une étape de dépôt d'au moins une électrode de métal sur le substrat et avant dépôt du 35 film, ou sur le film déposé sur le substrat.

23. Procédé selon la revendication 21 ou 22, dans lequel les électrodes sont déposées sur le substrat isolant, avant dépôt du film.

5

24. Procédé selon la revendication 21, 22 ou 23, comprenant en outre une étape qui consiste à réaliser à l'interface entre le substrat isolant et le film et/ou à l'interface entre les électrodes et le film, au moins 10 une couche monomoléculaire intercalaire constituée de molécules comportant un groupe organique capable d'améliorer les propriétés de contact mécanique et/ou électrique entre le film et les électrodes métalliques et/ou entre le film et le substrat.

15

25. Procédé selon la revendication 24, dans lequel les molécules de la couche intercalaire située à l'interface entre le substrat et le film, dites premières molécules, sont différentes des molécules de 20 la couche intercalaire située à l'interface entre les électrodes métalliques et le film, dites secondes molécules.

26. Procédé selon la revendication 25, dans lequel 25 lesdites premières molécules sont liées au substrat isolant par l'intermédiaire d'atomes de silicium, et les secondes molécules sont liées aux électrodes par l'intermédiaire d'atomes de soufre ou d'azote.

30 27. procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, dans lequel le dépôt du film étant réalisé par transfert vertical, il est réalisé à partir d'une solution des nanoparticules et des molécules organiques comprenant une ou des molécule(s) 35 amphiphile(s).

28. Capteur chimique caractérisé en ce qu'il comprend un substrat isolant, un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, et au moins une 5 électrode de mesure en métal.

29. Capteur chimique selon la revendication 28 dans lequel au moins une électrode de mesure en métal est placée entre le substrat isolant et le film.

10

30. Capteur chimique selon la revendication 28 ou 29, comprenant en outre, à l'interface entre le substrat et le film, au moins une couche monomoléculaire intercalaire constituée de molécules 15 organiques liées de façon covalente au substrat ou aux électrodes, lesdites molécules comportant un groupe organique améliorant les propriétés de contact mécanique et/ou électrique entre le film de matériau actif et les électrodes métalliques, et entre le film 20 de matériau actif et le substrat.

31. Capteur chimique selon la revendication 30, dans lequel le groupe organique des molécules de la couche intercalaire est choisi parmi les groupes 25 hydrophiles, les groupes hydrophobes, et les groupes formant une liaison chimique avec ledit film.

32. Capteur chimique selon la revendication 30 ou 31, dans lequel les molécules de la couche intercalaire situées à l'interface entre le substrat du film, dites premières molécules, sont différentes des molécules de la couche intercalaire situées à l'interface entre les électrodes et ledit film, dites secondes molécules.

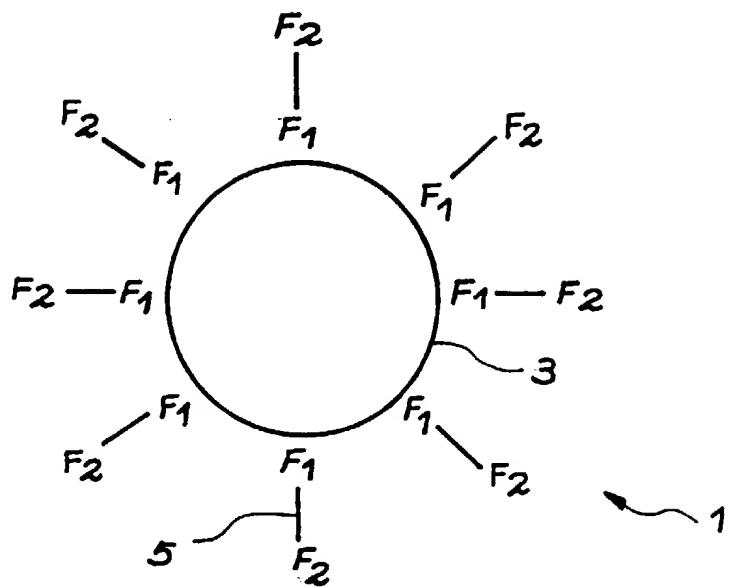


FIG. 2

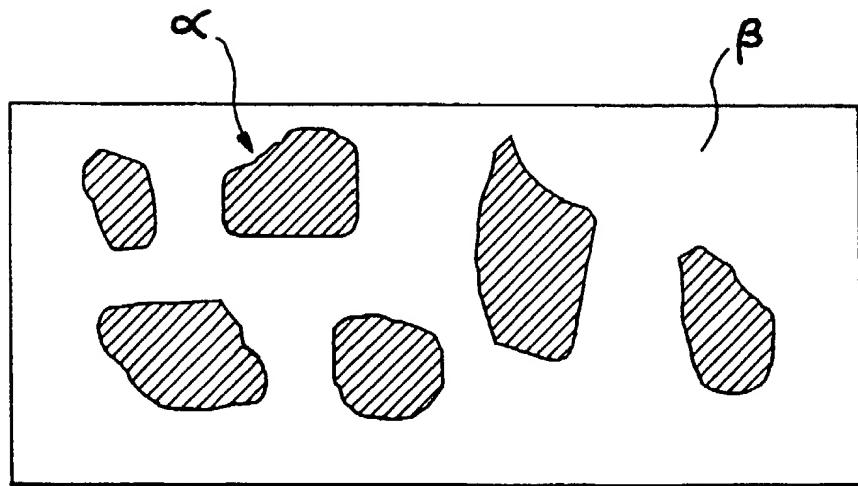


FIG. 1

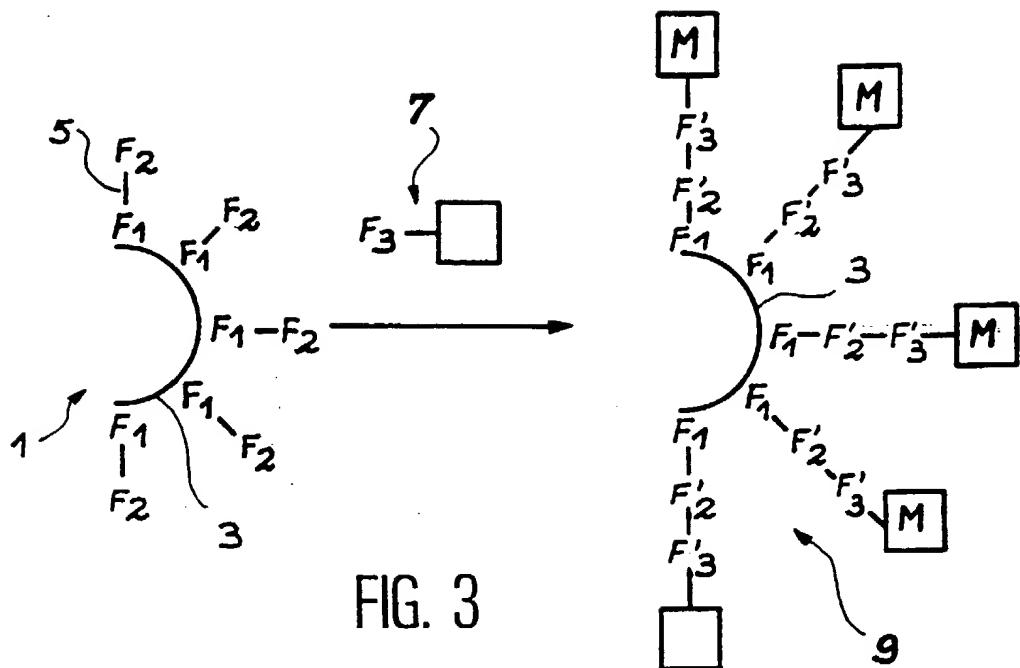


FIG. 3

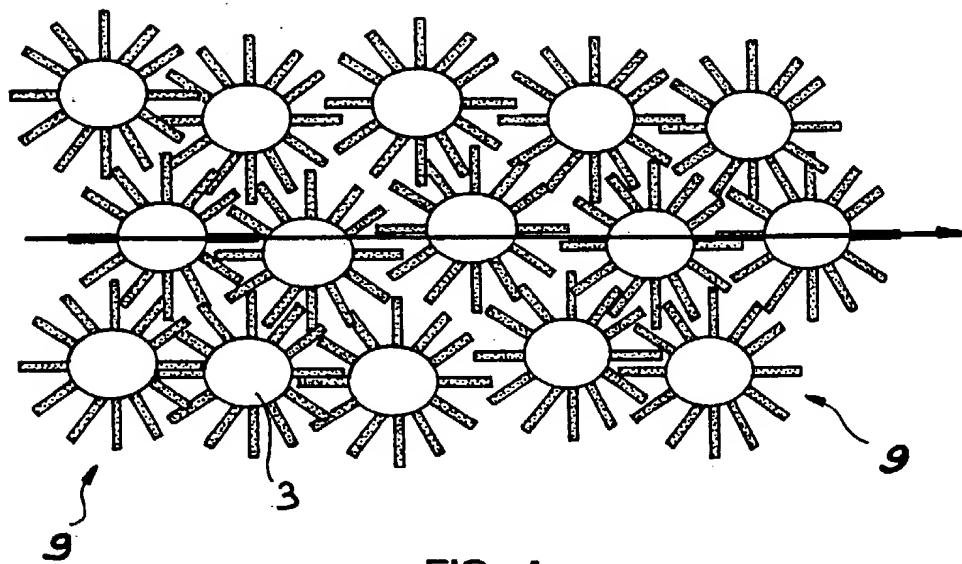


FIG. 4

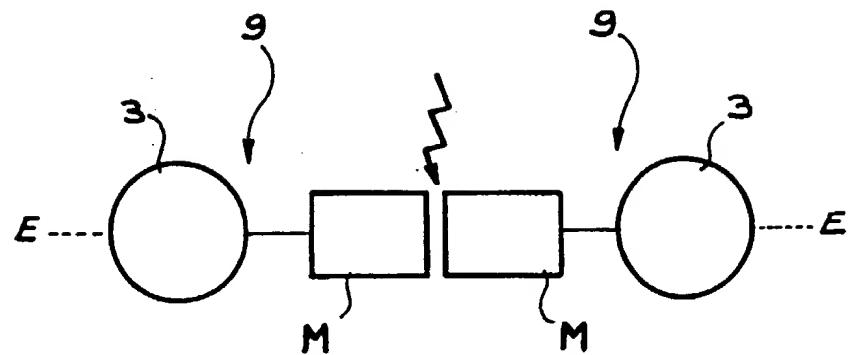


FIG. 5

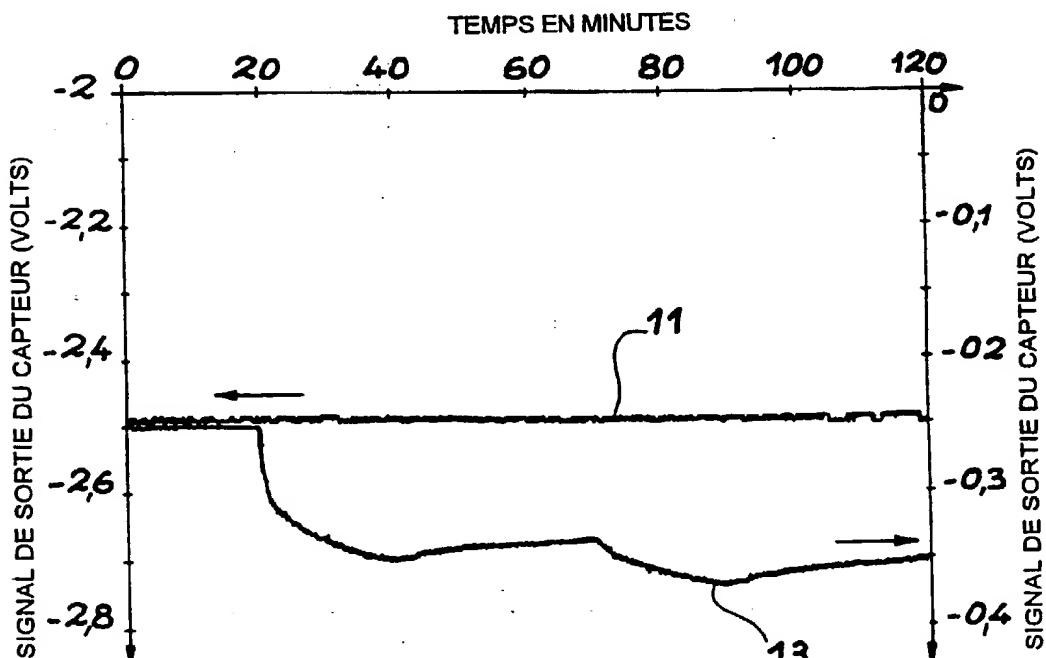


FIG. 6

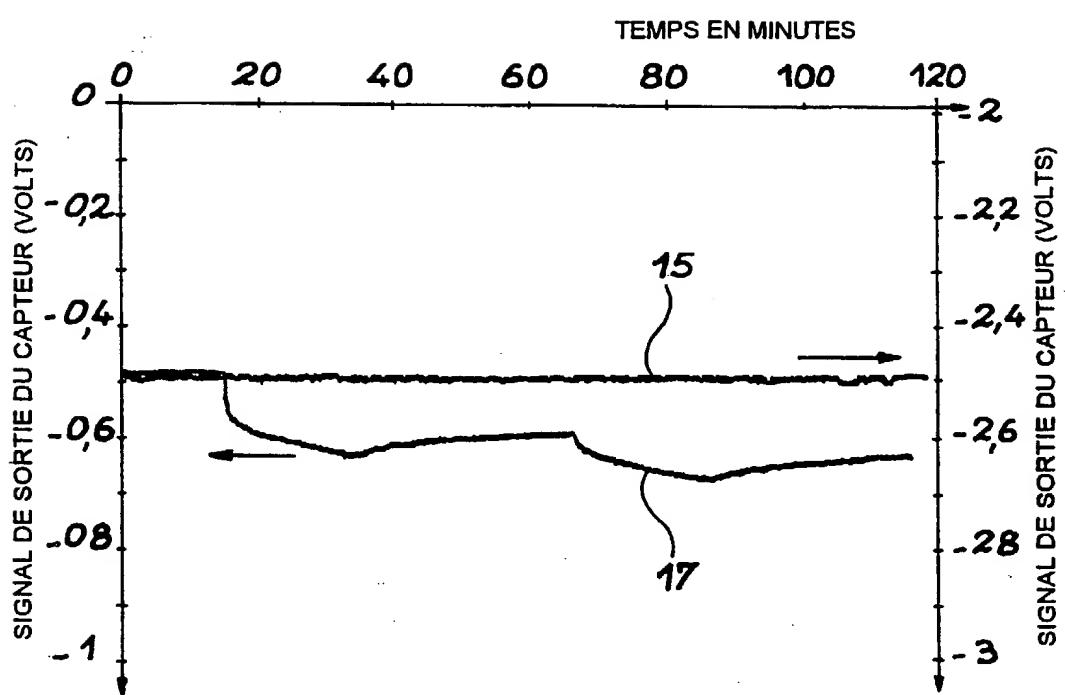


FIG. 7

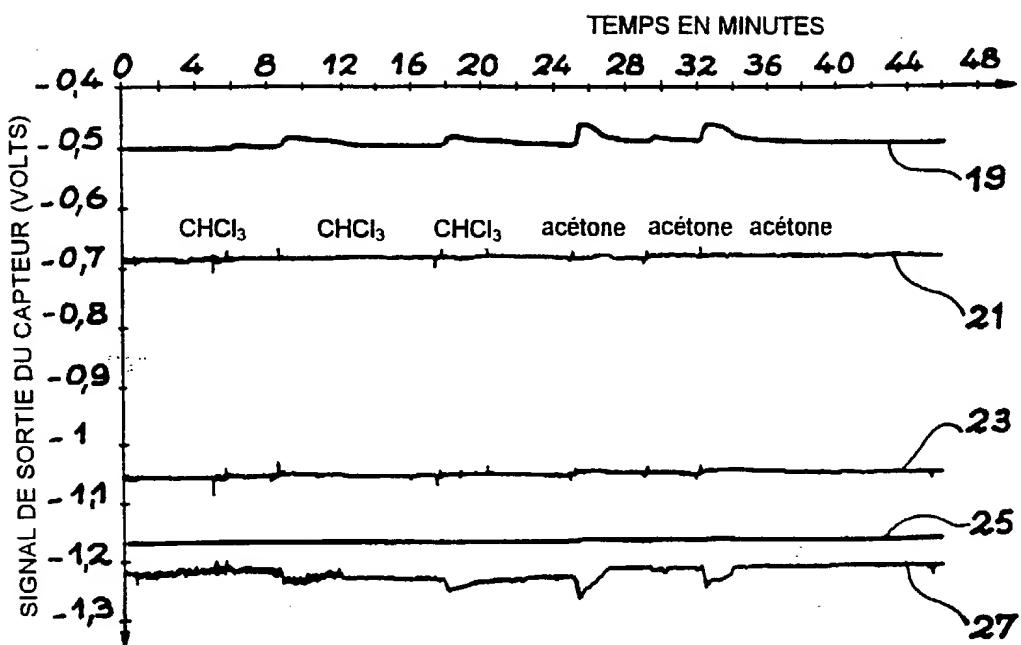


FIG. 8

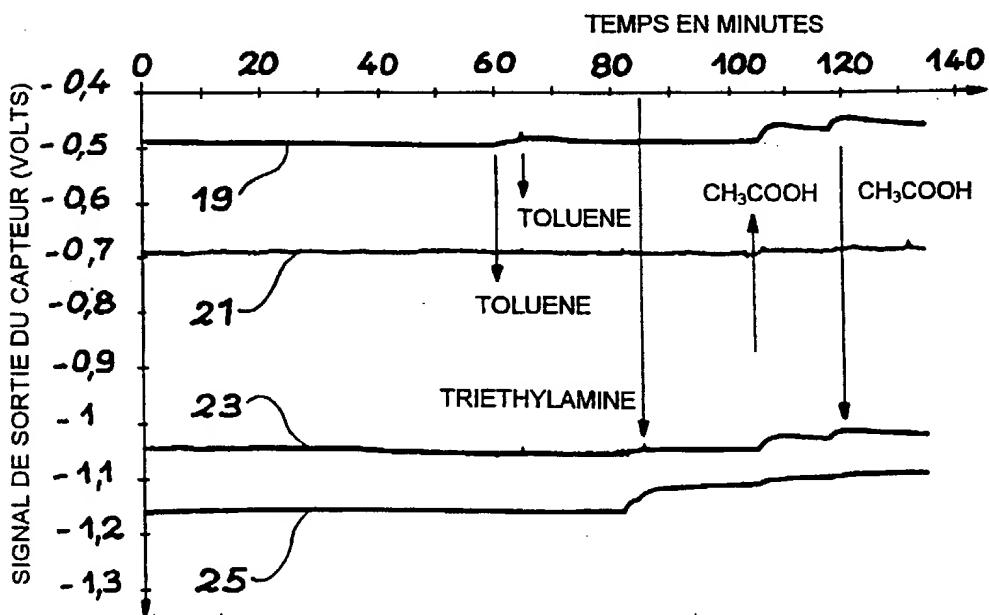


FIG. 9

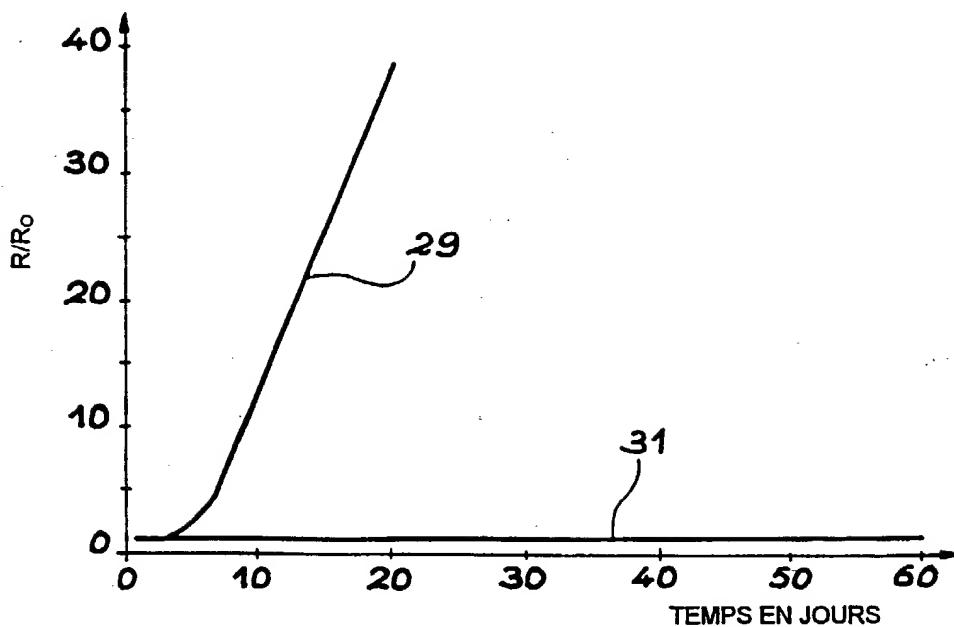


FIG. 10

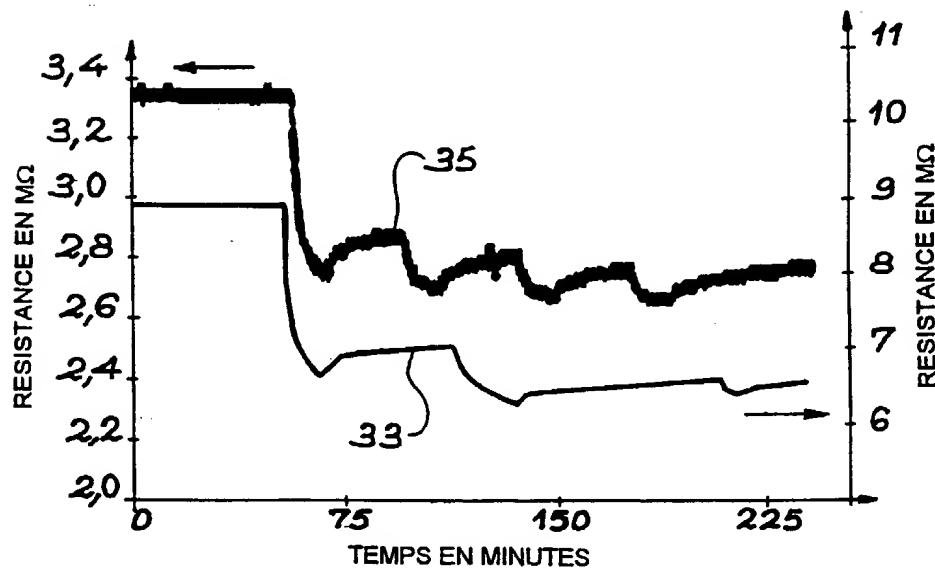


FIG. 11 A

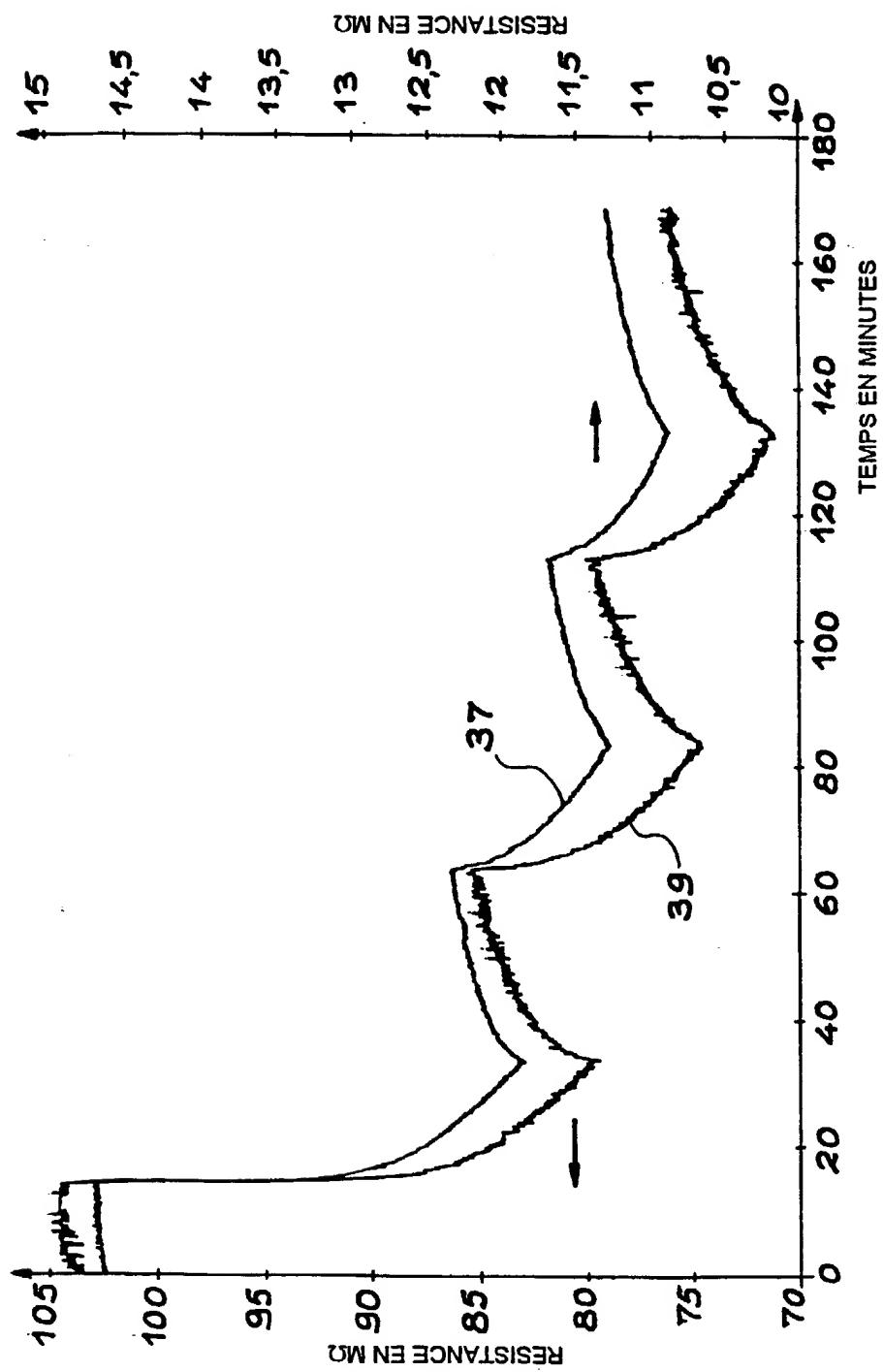


FIG. 11B

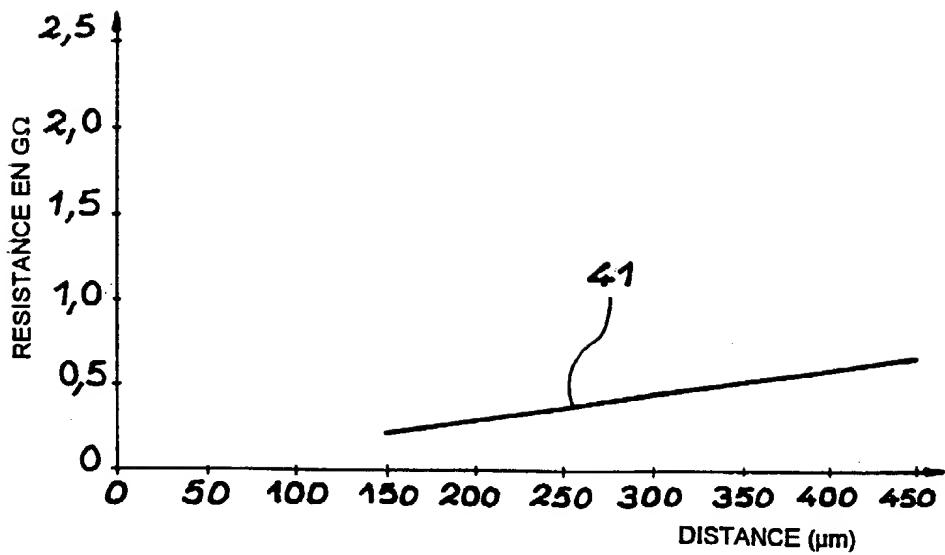


FIG. 12 A

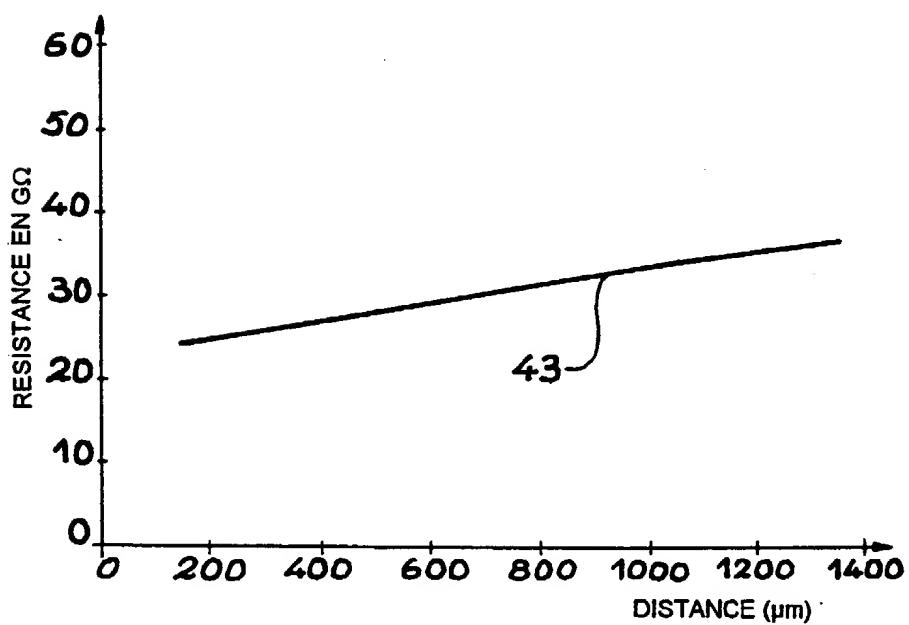


FIG. 12 B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/02121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N27/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WOHLTJEN H ET AL: "COLLOIDAL METAL-INSULATOR-METAL ENSEMBLE CHEMIRESISTOR SENSOR" ANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 70, no. 14, 15 July 1998 (1998-07-15), pages 2856-2859, XP000778883 page 2856, right-hand column, paragraph 1 —page 2857, left-hand column, paragraph 1; figure 3 —	1,21,22, 28
Y	US 5 256 574 A (NEUBURGER GLEN G ET AL) 26 October 1993 (1993-10-26) column 5, line 16 — line 30 —	1,21,22, 28
A	WO 96 30750 A (CALIFORNIA INST OF TECHN) 3 October 1996 (1996-10-03) page 6, line 7 —page 7, line 12; table 1 — —/—	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 1999

Date of mailing of the international search report

04/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Duchatellier, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/rR 99/02121

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	M C LONERGAN: "ARRAY-BASED VAPOR SENSING USING CHEMICALLY SENSITIVE, CARBON BLACK -POLYMER RESISTORS" CHEMISTRY OF MATERIALS, no. 8, 1 January 1996 (1996-01-01), page 2298 2312 XP002078727 page 2301, left-hand column; table 1 -----	1
A	GB 2 138 951 A (SHARP KK) 31 October 1984 (1984-10-31) abstract -----	25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02121

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5256574	A 26-10-1993	NONE		
WO 9630750	A 03-10-1996	US 5571401 A	05-11-1996	
		AU 705825 B	03-06-1999	
		AU 5372896 A	16-10-1996	
		CA 2215332 A	03-10-1996	
		CN 1184530 A	10-06-1998	
		EP 0820585 A	28-01-1998	
		EP 0950895 A	20-10-1999	
		FI 973802 A	29-09-1997	
		JP 11503231 T	23-03-1999	
		US 5951846 A	14-09-1999	
		US 5959191 A	28-09-1999	
		US 5891398 A	06-04-1999	
		US 5698089 A	16-12-1997	
GB 2138951	A 31-10-1984	JP 59200951 A	14-11-1984	
		DE 3415772 A	14-02-1985	
		US 4558393 A	10-12-1985	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PC1, FR 99/02121

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G01N27/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WOHLTJEN H ET AL: "COLLOIDAL METAL-INSULATOR-METAL ENSEMBLE CHEMIRESISTOR SENSOR" ANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 70, no. 14, 15 juillet 1998 (1998-07-15), pages 2856-2859, XP000778883 page 2856, colonne de droite, alinéa 1 -page 2857, colonne de gauche, alinéa 1; figure 3	1, 21, 22, 28
Y	US 5 256 574 A (NEUBURGER GLEN G ET AL) 26 octobre 1993 (1993-10-26) colonne 5, ligne 16 - ligne 30	1, 21, 22, 28

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou toutes autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 octobre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/11/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Duchatellier, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No	
PCT/FR 99/02121	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96 30750 A (CALIFORNIA INST OF TECHN) 3 octobre 1996 (1996-10-03) page 6, ligne 7 -page 7, ligne 12; tableau 1 -----	1
A	M C LONERGAN: "ARRAY-BASED VAPOR SENSING USING CHEMICALLY SENSITIVE, CARBON BLACK -POLYMER RESISTORS" CHEMISTRY OF MATERIALS, no. 8, 1 janvier 1996 (1996-01-01), page 2298 2312 XP002078727 page 2301, colonne de gauche; tableau 1 -----	1
A	GB 2 138 951 A (SHARP KK) 31 octobre 1984 (1984-10-31) abrégé -----	25

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à la famille de brevets

Document brevet cité dans le rapport de recherche

Date de publication

Membre(s) de la famille de brevet(s)

Date de publication

Demande internationale No

PCT/FR 99/02121

Document brevet cité dans le rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5256574 A	26-10-1993	AUCUN	
WO 9630750 A	03-10-1996	US 5571401 A AU 705825 B AU 5372896 A CA 2215332 A CN 1184530 A EP 0820585 A EP 0950895 A FI 973802 A JP 11503231 T US 5951846 A US 5959191 A US 5891398 A US 5698089 A	05-11-1996 03-06-1999 16-10-1996 03-10-1996 10-06-1998 28-01-1998 20-10-1999 29-09-1997 23-03-1999 14-09-1999 28-09-1999 06-04-1999 16-12-1997
GB 2138951 A	31-10-1984	JP 59200951 A DE 3415772 A US 4558393 A	14-11-1984 14-02-1985 10-12-1985